

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**



**GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**AFINO MICROESTRUCTURAL DE CERMETS  
DE MATRIZ Fe MEDIANTE MOLIENDA  
MECÁNICA**

Autora: Almudena Serrano Blázquez

Tutora: Elena Gordo Odériz

Directora: Paula Alvaredo Olmos

Leganés, marzo 2014



# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>1. ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>5</b>
1.1. CERMETS .....	5
1.1.1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1.2. COMPOSICIÓN.....	6
1.1.2.1. Influencia de Ti(C,N) .....	7
1.1.2.2. Influencia del Ni y del Co .....	9
1.1.2.3. Influencia de los carburos secundarios .....	10
1.1.3. MICROESTRUCTURA DE LOS CERMETS BASE TiCN.....	11
1.1.4. PROCESAMIENTO .....	12
1.2. PULVIMETALURGIA .....	13
1.2.1. FABRICACIÓN DEL POLVO .....	15
1.2.1.1. Atomización.....	15
1.2.1.2. Otras técnicas.....	18
1.2.2. MEZCLA .....	18
1.2.3. COMPACTACIÓN.....	18
1.2.3.1. Prensado uniaxial .....	19
1.2.3.2. Prensado isostático en frío ( <i>CIP – Cold Isostatic Pressing</i> ) .....	19
1.2.3.3. Prensado isostático en caliente ( <i>HIP – Hot Isostatic Pressing</i> ) .....	20
1.2.4. SINTERIZACIÓN.....	21
1.2.4.1. Sinterización en fase sólida .....	21
1.2.4.2. Sinterización en fase líquida.....	21
1.3. MOLIENDA MECÁNICA.....	24
1.3.1. ALEADO MECÁNICO .....	24
1.3.2. PARÁMETROS DE MOLIENDA.....	24
1.3.2.1. Tipos de molino .....	25
1.3.2.2. Vasija empleada .....	27
1.3.2.3. Velocidad de molienda.....	27
1.3.2.4. Tiempo de molienda.....	29
1.3.2.5. Material de molienda .....	31
1.3.2.6. Ratio bolas-polvo (BPR) .....	31
1.3.2.7. Grado de llenado de la vasija .....	33

1.3.2.8. Atmósfera de molienda.....	34
1.3.2.9. Agente controlador del proceso (PCA).....	34
1.3.2.10. Temperatura de molienda .....	36
1.3.2.11. Tipo de mezcla.....	38
<b>2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>44</b>
<b>3. MATERIALES Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>48</b>
3.1. MATERIALES .....	48
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	51
3.2.1. ESQUEMA DEL PROCESO EXPERIMENTAL.....	51
3.2.2. MEZCLA .....	52
3.2.3. SECADO .....	55
3.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO .....	55
3.2.5. COMPACTACIÓN.....	61
3.2.6. CARACTERIZACIÓN DE LA PIEZA EN VERDE .....	62
3.2.7. SINTERIZACIÓN.....	62
3.2.8. CARACTERIZACIÓN DE LA PIEZA SINTERIZADA.....	64
<b>4. ANÁLISIS Y RESULTADOS .....</b>	<b>72</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS TRAS LA MOLIENDA.....	72
4.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	72
4.1.2. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DE POLVO.....	75
4.1.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	76
4.1.4. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO Y OXÍGENO.....	78
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS .....	82
4.2.1. DENSIDAD EN VERDE.....	82
4.2.2. DENSIDAD DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS.....	83
4.2.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	84
4.2.4. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.....	85
4.2.5. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO Y OXÍGENO.....	89
4.2.6. DUREZA DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS .....	90
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>93</b>
<b>6. LÍNEAS FUTURAS .....</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Herramientas de corte. Plaquetas de cermets .....	6
Figura 1.2 Principales características aportadas por cada componente a los cermets .....	7
Figura 1.3 Estructura del TiC y TiN.....	8
Figura 1.4 Posibles estructuras del TiCN .....	9
Figura 1.5 Microestructuras core-rim.....	12
Figura 1.6 Principales etapas de la pulvimetalurgia .....	13
Figura 1.7 Influencia de la porosidad en las propiedades de la pieza .....	14
Figura 1.8 Esquema de atomización por gas .....	15
Figura 1.9 Polvos de Mg-Zn-Ca atomizado por gas .....	16
Figura 1.10 Morfología de polvos atomizados con gas inerte (a) P=5.5MPa y T=1550°C, (b) P=6.5MPa y T=1550°C, (c) P=5.5MPa y T=1650°C.....	16
Figura 1.11 Esquema de atomización con agua .....	17
Figura 1.12 Polvos de Fe-Si-B-C-P atomizado por agua a presión .....	17
Figura 1.13 Esquema de prensado uniaxial.....	19
Figura 1.14 a) Prensado uniaxial de simple efecto, b) Prensado uniaxial de doble efecto .....	19
Figura 1.15 Prensado isostático en frío .....	20
Figura 1.16 Formación de cuellos en la sinterización en sólido .....	21
Figura 1.17 Etapas de la sinterización en fase líquida .....	22
Figura 1.18 Molino vibratorio.....	25
Figura 1.19 Molino planetario y movimiento descrito en su interior.....	26
Figura 1.20 Esquema de un molino de atrición .....	26
Figura 1.21 Esquema de las velocidades de giro de un molino de bolas planetario .....	28
Figura 1.22 Imágenes SEM de partículas de polvo de Cu-Nb-C para velocidades de molienda (a) 100rpm, (b) 200rpm, (c) 300rpm, (d) 400rpm. ....	29
Figura 1.23 Gráficas tamaño de partícula VS tiempo de molienda .....	30
Figura 1.24 Influencia del tiempo de molienda en el tamaño de dominio cristalino y en la microdeformación .....	30
Figura 1.25 Cermets sinterizados a 1450°C a 6h (a) y 12h (b) .....	31
Figura 1.26 Influencia del ratio bolas-polvo en el tiempo de molienda y en el tamaño de partícula .....	32
Figura 1.27 Influencia del ratio bolas-polvo en el tamaño medio de partícula D50 .....	33
Figura 1.28 Efecto del tamaño de bola en la eficiencia de la molienda .....	33
Figura 1.29 Esquema de la adsorción del PCA durante la aleación mecánica .....	35
Figura 1.30 Efecto del porcentaje en peso de PCA sobre el tamaño de grano .....	36
Figura 1.31 Evolución de la temperatura durante una molienda de bolas .....	37

Figura 1.32 Etapas de la molienda de materiales dúctil-dúctil.....	38
Figura 1.33 Morfología de muestras aleadas durante (a) 1h, (b) 5h, (c) 10h, (d) 20h y (e) 30h.....	39
Figura 1.34 Etapas de la molienda de materiales dúctil-frágil .....	40
Figura 1.35 Microestructura de un cermet base TiC obtenido por molienda de materiales dúctil-frágil ..	40
Figura 3.1 Morfología de las partículas de polvo de TiCN .....	48
Figura 3.2 Morfología partículas de acero M2 .....	49
Figura 3.3 Esquema del proceso experimental .....	51
Figura 3.4 Molino planetario .....	53
Figura 3.5 Mezcladora Túbula .....	53
Figura 3.6 a) Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000. b) Unidad de dispersión Hydro2000SM.....	55
Figura 3.7 Sistema de medición del tamaño de partícula .....	56
Figura 3.8 LECO TC-500, analizador del contenido de oxígeno .....	57
Figura 3.9 LECO CS-200, analizador del contenido de carbono.....	57
Figura 3.10 a) Esquema funcionamiento SEM, b) Microscopio electrónico de barrido .....	58
Figura 3.11 Difractómetro .....	59
Figura 3.12 Esquema del fenómeno de difracción .....	60
Figura 3.13 Etapas de la compactación .....	62
Figura 3.14 Ciclo de sinterización .....	63
Figura 3.15 Horno tubular horizontal de alto vacío.....	64
Figura 3.16 Cortadora.....	64
Figura 3.17 Esquema del principio de Arquímedes .....	66
Figura 3.18 Picnómetro .....	67
Figura 3.19 Indentador cónico de dureza Rockwell .....	68
Figura 3.20 Esquema de medición de dureza Rockwell .....	68
Figura 4.1 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas 2% en peso de C de 6h (C2-6) y 12h (C2-12).....	72
Figura 4.2 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas 0% en peso C de 6h (C0-6), 12h (C0-12) y 24h (C0-24) .....	73
Figura 4.3 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas de 6h (C1-6), 12h (C1-12) y 24h (C1-24) con adición posterior del 1% en peso de C en Túbula. ....	74
Figura 4.4 Morfología de los polvos de las muestras (a) C0-6 (molienda de 6h sin adición de C y (b) C0-12 (molienda de 12h sin adición de C) .....	75
Figura 4.5 Micrografía SE de los polvos C1-6 (adición del 1% en peso de C en Túbula a la mezcla C0-6)	76
Figura 4.6 Difractogramas de los polvos de la serie de moliendas C1 y C2, molidos a diferentes velocidades.....	77

Figura 4.7 Contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C2 a diferentes tiempos.....	78
Figura 4.8 Contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C0 a diferentes tiempos.....	79
Figura 4.9 Contenido de oxígeno de los polvos de la serie de moliendas C0 y C1 .....	80
Figura 4.10 Contenido de carbono de los polvos de la serie de moliendas C0 y C1.....	81
Figura 4.11 Densidad en verde de la pieza para moliendas de la serie C2 (C2-6 y C2-12) y de la serie C1 (C1-6, C1-12 y C1-24).....	82
Figura 4.12 Densidad relativa de las piezas de moliendas de la serie C2 (C2-6 y C2-12) y de la serie C1 (C1-6, C1-12 y C1-24).....	83
Figura 4.13 Densidad relativa vs Porosidad total para las piezas de la serie C2.....	84
Figura 4.14 Densidad relativa vs Porosidad total para las piezas de la serie C1.....	84
Figura 4.15 Difractogramas de las piezas de la serie de moliendas C1 y C2, molidos a diferentes velocidades. ....	85
Figura 4.16 Microestructura de la pieza sinterizada de la mezcla convencional de M2-TiCN .....	86
Figura 4.17 Microestructura de las piezas sinterizadas de la serie C2 a 6h y 12h, respectivamente .....	86
Figura 4.18 Microestructura de la pieza realizada a partir de los polvos C2-6 (adición del 2% en peso de C en molienda mecánica de 6h) .....	87
Figura 4.19 Microestructura de las piezas sinterizadas de la serie C1 a 6h, 12h y 24h .....	88
Figura 4.20 Contenido de oxígeno de las piezas de la serie de moliendas C2 y C1 .....	89
Figura 4.21 Contenido de carbono de las piezas de la serie de moliendas C2 y C1 .....	89
Figura 4.22 Dureza de las probetas sinterizadas de las series C1 y C2 .....	90

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Comparación de las propiedades a alta temperatura de cermets base TiC y base TiCN.....	6
Tabla 1.2 Características del TiC y del TiN .....	8
Tabla 1.3 Entalpía de formación de carburos secundarios a 298K.....	10
Tabla 1.4 Cálculo de la energía cinética y de la velocidad de choque para varias condiciones de molienda .....	28
Tabla 1.5 Comparación de resultados de moliendas de 6 y 12h .....	31
Tabla 1.6 Agentes de control y cantidades recomendadas .....	36
Tabla 3.1 Composición del polvo TiCN .....	48
Tabla 3.2 Características del polvo de TiCN.....	49
Tabla 3.3 Composición del polvo comercial acero rápido M2.....	49
Tabla 3.4 Características del polvo de acero rápido M2 .....	49
Tabla 3.5 Características del grafito .....	50
Tabla 3.6 Composición de las mezclas.....	52
Tabla 4.1 Evolución del TDC y las microdeformaciones del refuerzo TiCN para la serie de moliendas C1 y C2 a diferentes tiempos .....	78
Tabla 4.2 Evolución del TDC y las microdeformaciones de la matriz ferrítica para la serie de moliendas C1 y C2 a diferentes tiempos.....	78







## RESUMEN

Los cermets son materiales metal-cerámicos empleados en herramientas de corte o conformado debido a sus óptimas propiedades mecánicas. Hasta hace poco los carburos cementados o metal duro WC-Co eran los materiales destinados a estas tareas, pero debido a la toxicidad que presentan y a su alto coste están siendo sustituidos en algunas aplicaciones por los cermets base TiCN.

No obstante, estos últimos suelen componerse de una matriz metálica de Ni o Co, por lo que el problema de toxicidad y alto coste sigue existiendo. Por ello surge la necesidad de emplear materiales que sustituyan a las matrices metálicas, cuyas propiedades y rendimiento sean similares.

El Grupo de Tecnología de Polvos de la Universidad Carlos III de Madrid propone como alternativa el uso de aleaciones de Fe (aceros) como matriz metálica de los cermets base TiCN. Esta selección se debe a su inocuidad, reciclabilidad, abundancia y menor coste.

Este trabajo se centra en el estudio de cermets base TiCN y matriz de acero rápido M2 y tiene por objetivo el afinamiento del tamaño de la microestructura, el cual influye altamente en las propiedades mecánicas. Para ello se propone el uso de la técnica de molienda mecánica en un molino planetario, utilizando distintas condiciones para evaluar la influencia de parámetros como el tiempo y el contenido de carbono. Los polvos obtenidos tras las distintas series de molienda se han caracterizado mediante análisis de tamaño de partícula, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Tras la caracterización se han consolidado mediante prensado uniaxial y sinterización en vacío para obtener piezas densas. Las piezas sinterizadas se han caracterizado mediante medida de densidad, dureza y estudio microestructural (MEB y DRX).



## **ABSTRACT**

Cermets are metal-ceramics materials used in cutting and shaping tools because of their excellent mechanical properties. Until now cemented carbides or hard metals WC-Co were the materials used in these works, but due to their toxicity and high cost they are being replaced by TiCN-based cermets in some applications.

However, TiCN-based cermets usually have a Ni or Co metal matrix, so the problem related to toxicity and high cost continues. For this reason, it is required to found alternative materials for the metal matrix with the same properties.

The Powder Technology Group of the Carlos III University of Madrid proposes, as alternative, the use of Fe alloys (steel) as metal matrix in TiCN-based cermets. This selection is due to because of its harmlessness, recyclable ability, abundance and therefore its less cost.

The object of this study is focused in TiCN-based cermets with M2 metal matrix with the aim to achieve smaller microstructures to improve mechanical properties. For this purpose, mechanical milling was suggested in a planetary mill, using different milling conditions to evaluate the influence of parameters like time or carbon content. Powders, which were got during different milling series, were characterized by particle size analysis, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). After that, powders were compacted by uniaxial pressing and vacuum sintering to obtain dense pieces. Sintering samples were characterized by density and hardness measurement and microstructural study (SEM and XRD).



# *CAPÍTULO 1*

## **ESTADO DEL ARTE**

---



## **1. ESTADO DEL ARTE**

### **1.1. CERMETS**

#### **1.1.1. INTRODUCCIÓN**

Los cermets son materiales compuestos por cerámicos y metales, de ahí su nombre. La base cerámica generalmente es de TiCN o TiC y la matriz metálica puede ser de Ni o Co, a la cual además se le añaden carburos secundarios con el objetivo de mejorar ciertas propiedades como la capacidad de sinterización, la resistencia a la abrasión o la resistencia al choque térmico. Estos carburos suelen ser de metales de transición como wolframio (WC), molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), tántalo (TaC), vanadio (VC) o niobio (NbC)<sup>1, 2</sup>.

Su desarrollo se produjo con el objetivo de combinar ciertas propiedades de los materiales cerámicos como la resistencia a elevadas temperaturas, a la oxidación, al desgaste y su capacidad de mantener la dureza a altas temperaturas con propiedades de los metales como la conductividad térmica, que hace que el material sea más resistente frente al choque térmico, o la ductilidad<sup>3</sup>.

Todas estas propiedades hacen que el cermet sea una buena opción como material de herramientas de corte debido a que resiste las altas temperaturas, sigue teniendo una elevada dureza, tiene poca reactividad con los aceros y otros metales y además da un buen acabado superficial. Por lo que progresivamente, debido a la fiabilidad que presentan han ido sustituyendo a los metales duros recubiertos y a los de base WC<sup>3,4,5</sup>. Si se comparan con materiales WC-Co de herramientas convencionales, los cermets ofrecen un mejor acabo superficial y una excelente precisión geométrica en las piezas<sup>6</sup>. Por esta razón, los cermets de TiCN son utilizados comúnmente para fresados de alta velocidad y en operaciones de semiacabado y acabado<sup>7</sup>.



**Figura 1.1 Herramientas de corte. Plaquetas de cermets.**

Pero su uso no se limita sólo a las herramientas de corte, en ocasiones se emplea cermet para fabricar componentes de turbinas, automóviles o aviones, sobre todo en piezas refractarias del motor, debido a la alta resistencia al desgaste que presenta, además optimiza la combustión y produce un ahorro en el combustible<sup>8</sup>. Incluso este material es utilizado en el campo de la minería y petróleo en taladros, en herramientas de excavación, en boquillas de oleoductos y en aceleradores<sup>9</sup>.

Cabe destacar que actualmente los cermets más utilizados son los de TiCN, que están sustituyendo a los de TiC, ya que presentan unas propiedades más óptimas como mayor resistencia a rotura y oxidación, así como una mayor dureza a altas temperaturas y mayor conductividad térmica (Tabla 1.1)<sup>4</sup>. Además, en mecanizados rápidos están sustituyendo en gran medida a los carburos cementados dado a su menor coste, pero están limitados en cuanto a tenacidad<sup>3</sup>.

**Tabla 1.1 Comparación de las propiedades a alta temperatura de cermets base TiC y base TiCN<sup>10</sup>**

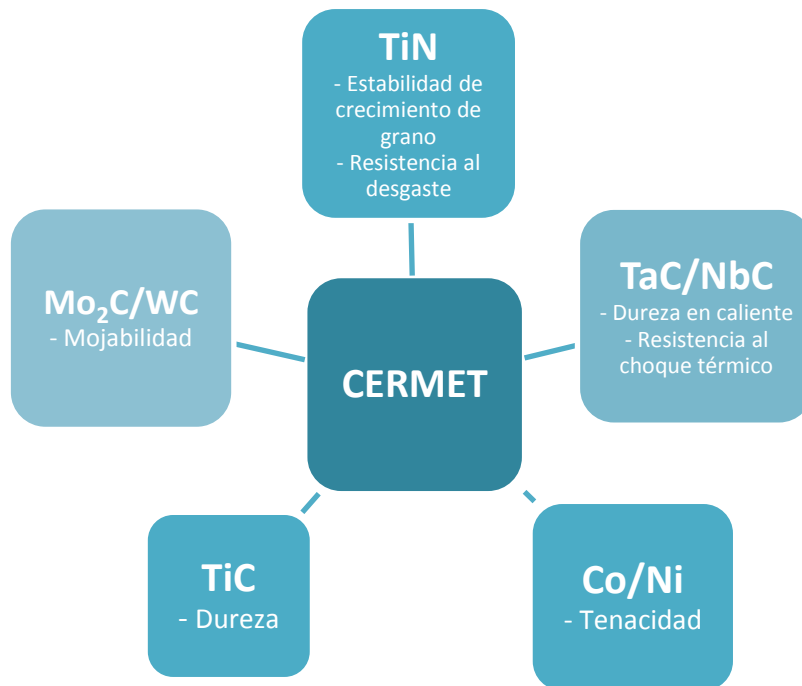
	Microdureza (1000°C, kgf·mm <sup>-2</sup> )	Resistencia a rotura transversal (900°C, MPa)	Ganancia de peso (1000°C, mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Conductividad térmica (1000°C, W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
<b>Cermet base TiC</b>	500	1050	11.8	24.7
<b>Cermet base TiCN</b>	600	1360	1.6	42.3

### 1.1.2. COMPOSICIÓN

Como se ha comentado anteriormente, se trata de materiales con una base cerámica de TiCN o TiC y una matriz metálica de Ni o Co, con adición de carburos secundarios de metales de transición como el wolframio, molibdeno, vanadio, tántalo o niobio para mejorar ciertas

propiedades. Además, estos carburos secundarios son en ocasiones la clave para lograr una buena unión entre la base cerámica y la matriz metálica durante la sinterización<sup>11</sup>.

Cada elemento proporciona una serie de propiedades al cermet. A continuación, en la Figura 1.2 se detallan las principales características aportadas por cada componente:



**Figura 1.2 Principales características aportadas por cada componente a los cermetes**<sup>12</sup>

#### **1.1.2.1. Influencia de Ti(C,N)**

Los cermetes de matriz TiCN fueron desarrollados a partir de los cermetes de TiC con adición de TiN en la década de los 70<sup>13, 14</sup>. El investigador Kieffer junto con sus compañeros añadió TiN al cermet de TiC-Mo-Ni para mejorar sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a altas temperaturas logrando una mayor resistencia a la erosión y a la oxidación<sup>13</sup>.

Tanto el TiC como el TiN tienen una estructura cúbica centrada en las caras FCC (Figura 1.3). Sin embargo, el parámetro de red del TiN es menor que el del TiC, lo cual favorece la conductividad térmica y, por tanto, esto hace que mejore la resistencia al choque térmico en los cermetes de base TiCN, frente a los cermetes base TiC.



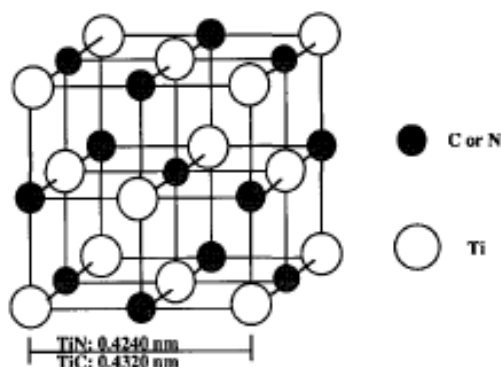


Figura 1.3 Estructura del TiC y TiN<sup>15</sup>

El TiC aporta dureza al material, mientras la adición de TiN le proporciona una excelente resistencia al desgaste y una mejora en la tenacidad, además de estabilizar el crecimiento de grano, lo cual contribuye a una mejora de las propiedades mecánicas<sup>16, 17, 18</sup>. Esto último es debido a que el TiN evita la coalescencia de los granos de TiC<sup>19</sup>. Pero si se le añade una gran cantidad de TiN disminuye la dureza<sup>20</sup> y se requerirán temperaturas de sinterización mayores para la eliminación de la porosidad residual<sup>5</sup>.

En la Tabla 1.2 se pueden observar las principales propiedades de cada uno de estos materiales.

Tabla 1.2 Características del TiC y del TiN<sup>15, 19, 21</sup>

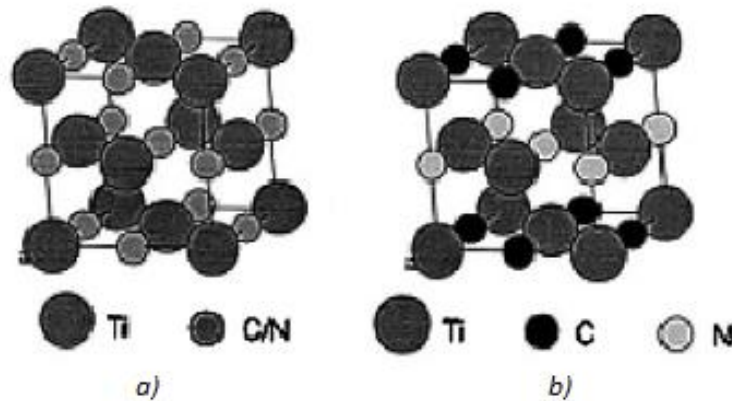
	TiC	TiN
Punto de fusión (°C)	3140	2930
Microdureza (kgf·mm <sup>-2</sup> )	3200	2000
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	4.92	5.22
Parámetro de red (Å)	4.32	4.24
Peso molecular (g/mol)	59.9	61.9
Conductividad térmica (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	17-24	29
Coeficiente de expansión térmica (10 <sup>-6</sup> /°C)	7.4	9.3
Módulo de elasticidad (GPa)	315-450	251
Dureza Vickers (GPa)	28-35	18-21

- **TiCN**

El carbonitruro de titanio se considera una solución sólida de TiC y TiN.

Su estructura es cúbica centrada en las caras (FCC) como la del NaCl. El TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> se puede formar como solución sólida del TiC y del TiN, donde por mecanismos de sustitución los átomos de C tomarían la posición de algunos átomos de N y los átomos de N ocuparían

posiciones de los átomos de C del TiC, resultando una estructura desordenada en la que el Ti ocupa las posiciones de la estructura FCC mientras que el C y el N ocuparan posiciones arbitrarias (a)<sup>10, 22, 23</sup>, o bien según Levi también existe la posibilidad de que se trate de una estructura tetragonal (b) dependiendo de cómo fuese la sustitución de los átomos<sup>24</sup>.



**Figura 1.4 Posibles estructuras del TiCN<sup>24</sup>**

Las propiedades de esta estructura, por tanto, dependerán del TiC y del TiN y variarán en función de la estequiometría del  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ <sup>25</sup>. Al disminuir la x disminuiría la microdureza; sin embargo, la dureza mejoraría<sup>26</sup>. Entonces la combinación de propiedades de ambos compuestos hace que el TiCN tenga alta dureza, elevado punto de fusión, resistencia a la corrosión y al desgaste, excelente estabilidad química y térmica y alta conductividad eléctrica (Tabla 1.2). Aunque cabe destacar que el TiCN puro es frágil, por lo que en los cermets se utiliza TiCN con una fase dura<sup>17, 27</sup>.

#### **1.1.2.2. Influencia del Ni y del Co**

La fase aglutinante de los cermets de base TiCN suele estar compuesta por Ni y/o Co, ambos componentes afectan directamente a la tenacidad del material. El ligante formará una matriz, en la cual las partículas cerámicas aportarán alta dureza y resistencia al desgaste, y el propio ligante aportará tenacidad y resistencia al choque térmico<sup>28</sup>.

Por un lado, el aumento de Ni proporciona una mayor fuerza de flexión, lo que hace que la dureza disminuya, así como una mayor resistencia a la corrosión. Por otro lado, la adición de Co aporta mayor tenacidad, resistencia a la oxidación y resistencia a rotura transversal<sup>17</sup>, además tiene mejor mojabilidad que el Ni<sup>29, 30</sup>. Entonces, si se reduce el contenido de Co mejorará la dureza, pero disminuirá la tenacidad<sup>31, 32</sup>.



Con el objetivo de mejorar las propiedades de los cermetes hay diferentes estudios que combinan ambos ligantes, Ni y Co<sup>33</sup>. Aunque algunos de ellos aconsejan que el ratio Ni/Co esté entre valores de 0.3-0.8 para obtener una buena miscibilidad con la fase dura del carbonitruro<sup>34</sup>.

### 1.1.2.3. Influencia de los carburos secundarios

Los carburos secundarios se añaden con el objetivo de mejorar la mojabilidad y así facilitar la unión entre las dos fases, matriz y refuerzo. Estos suelen ser los siguientes: WC, Mo<sub>2</sub>C, TaC, VC, NbC o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

La mojabilidad entre ambas fases depende de la baja estabilidad de los carburos secundarios. Esto es debido a la baja entalpía de formación que presentan (Tabla 1.3)<sup>3</sup>.

Tabla 1.3 Entalpía de formación de carburos secundarios a 298K<sup>10</sup>

Carburo	TaC	NbC	VC	WC	Mo <sub>2</sub> C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Entalpía de formación (KJ/mol)	-161.1	-142.3	-126.4	-35.1	-17.6	-89.7

Cabe destacar el efecto que produce sobre el cermet cada uno de los carburos:

- **WC**

Mejora la mojabilidad entre ambas fases y la capacidad de sinterización<sup>35</sup>, además impide el crecimiento de grano y mejora la tenacidad del material<sup>36</sup>. Para ello la mezcla debe tener entre un 10-20% en peso de este componente, entonces los granos de TiCN se afinarán y se reforzará la unión de la estructura *core-rim* (1.1.3 MICROESTRUCTURA DE LOS CERMETS BASE TiCN). Esto último proporcionará al material mayor dureza e incrementará su resistencia a la fractura y a la flexión. Sin embargo, un exceso de WC empeorará las propiedades del cermet, haciendo disminuir su dureza entre otras<sup>37, 38</sup>.

- **Mo<sub>2</sub>C**

Incrementa también la mojabilidad entre la fase cerámica (TiCN) y la aglomerante (Ni y/o Co), facilitando la formación de la estructura *core-rim* y afinando la microestructura, lo cual finalmente proporciona un aumento de la dureza<sup>17, 35, 39, 40</sup>. El Mo<sub>2</sub>C interfiere con el TiCN formando partículas de (Mo,Ti)(C,N) sobre la superficie del TiCN, que hacen que mejore la unión entre el TiCN y el Ni o Co<sup>41</sup>. Pero si se aumenta su porcentaje en peso en más del 15%, disminuirá la dureza ya que crea un anillo de espesor mayor y, por tanto, empeorarán las propiedades mecánicas del cermet<sup>42, 43, 44, 45</sup>.



- **TaC y NbC**

Tienen la estructura cúbica igual que el TiCN, por lo que presentan uniformidad en la solución sólida de TiCN. Como consecuencia de esto, aumentan la dureza y la resistencia a la deformación plástica, así como afinan el grano<sup>46,47,48</sup>. Sin embargo, no es recomendable añadir más del 10% en peso porque provocan un aumento de la porosidad, lo que hace disminuir la dureza del material.

El TaC, al igual que el WC, mejora la mojabilidad y la capacidad de sinterización<sup>35</sup>. Además tiene interés debido a que también proporciona resistencia a la deformación a alta temperatura, resistencia al choque térmico, resistencia a la fluencia y dureza en caliente<sup>49,50</sup>.

A pesar de ello, el NbC está sustituyendo al TaC, debido a la similitud que presentan y a su menor coste<sup>51</sup>.

- **Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC**

Estos carburos tienen mayor solubilidad en la matriz metálica, por lo que al encontrarse disueltas en la matriz son capaces de inhibir el crecimiento de la fase dura<sup>52</sup>, de tal modo que aumentan la dureza.

Además el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> mejora la resistencia a la corrosión debido al fortalecimiento de la fase aglutinante Ni con átomos de Cr<sup>53</sup>.

### 1.1.3. MICROESTRUCTURA DE LOS CERMETS BASE TiCN

Generalmente los cermets presentan una estructura llamada *core-rim*. Es decir, se componen de una estructura que presenta tres fases: la fase dura, la fase de metal aglutinante y las fases envolventes. Esta microestructura se produce por un mecanismo de disolución y precipitación<sup>10,54,55</sup>.

La zona *core* (núcleo) es la fase dura, está compuesta por el TiCN o TiC que ha quedado sin disolver, mientras que la fase *rim* (borde), que rodea como un anillo a la fase *core*, es una solución sólida de (Ti, W, ...)(C, N). Esta zona tiene una estructura cristalina parecida a la del núcleo pero contiene más átomos de metales pesados<sup>56,57</sup>. No obstante, se ha comprobado que un aumento de la temperatura de sinterización, produce un aumento del espesor del borde exterior mejorando las propiedades mecánicas<sup>58</sup>.

En ocasiones, la zona *rim* se compone a su vez de dos partes llamadas *outer rim* (anillo exterior) e *inner rim* (anillo interior). La zona interior se habría creado alrededor del núcleo *core* durante la sinterización sólida con la difusión de átomos de W, Mo y demás componentes y a continuación, se produciría la sinterización en fase líquida en la que tendría lugar una disolución-precipitación que haría que se formase el anillo exterior<sup>55,59</sup>.

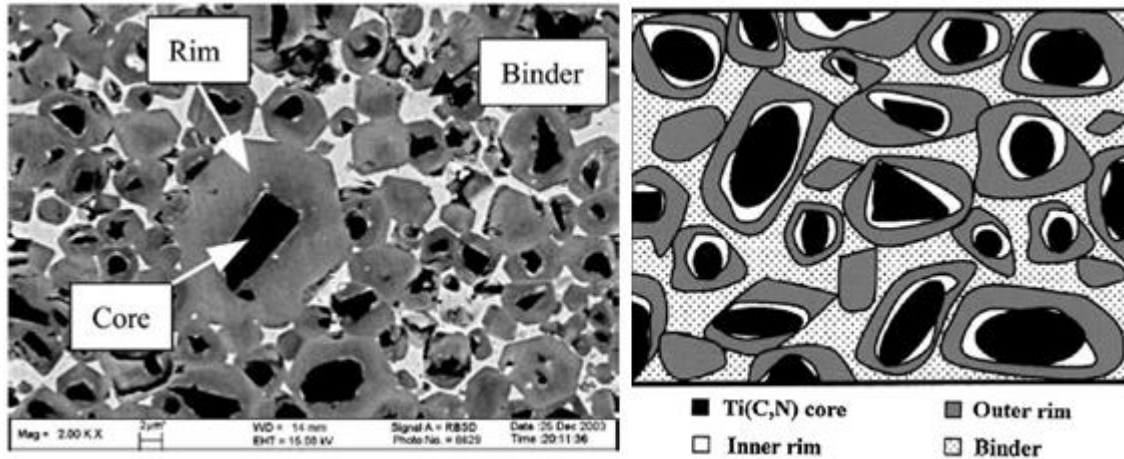


Figura 1.5 Microestructuras core-rim<sup>17,55</sup>

#### 1.1.4. PROCESAMIENTO

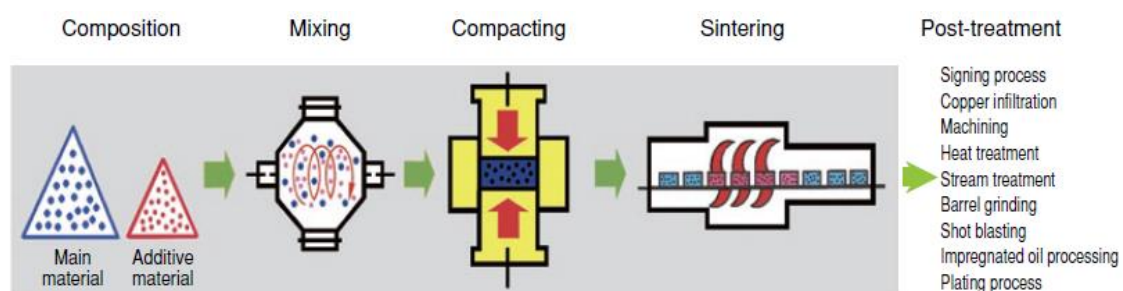
La fabricación de los cermets se lleva a cabo mediante pulvimetalurgia. Esta técnica hace posible la combinación de materiales cerámicos con metales, es decir, facilita la unión entre la matriz y el refuerzo (1.2 PULVIMETALURGIA).

## 1.2. PULVIMETALURGIA

La pulvimetalurgia es una técnica de conformado de materiales basada en la producción de compuestos a partir de polvos mediante un proceso de sinterización.

Este proceso surgió alrededor de 1900 con el desarrollo de la producción industrial de los metales de alto punto de fusión como el tungsteno o el molibdeno, cuyos puntos de fusión son 3410°C y 2630°C respectivamente, para los cuales no existían equipos capaces de alcanzar dichas temperaturas. Estos materiales se usaban en la industria eléctrica, entre otras aplicaciones se empleaban para los filamentos de las bombillas, por lo que se requerían grandes cantidades de alambres. Pero no adquirió gran importancia hasta 1920, fecha en la que fueron desarrollados los metales duros como el WC o el WC-TiC, lo cual fue un gran avance ya que con este método eran capaces de controlar la porosidad de estos materiales debido a las técnicas de sinterización. Dichos compuestos se emplearían en herramientas de corte y conformado debido a su alta resistencia al desgaste, aunque actualmente están siendo sustituidos por los cermets, materiales compuestos por partículas metálicas y cerámicas que se obtienen al igual por pulvimetalurgia<sup>60</sup>.

Esta técnica se compone de varias etapas: la obtención de los polvos, su mezcla en caso de ser compuestos, la compactación, la sinterización y el acabado final de la pieza<sup>61</sup>. Seguidamente, en la Figura 1.6 se muestran las principales fases de la pulvimetalurgia.



**Figura 1.6 Principales etapas de la pulvimetalurgia<sup>62</sup>**

Las principales ventajas de este procedimiento son <sup>63,64</sup>:

- Coste de producción bajo para grandes series, se pueden automatizar los métodos de producción.
- Poca pérdida de material.
- Facilidad de fabricación por lote.
- Posibilidad de creación de piezas con forma compleja.



- Amplia posibilidad de combinar materiales, lo que ofrece una gama amplia de propiedades.
- Alta velocidad de sinterización comparado con la metalurgia convencional.
- Utilización de materiales cuya única alternativa es la PM, tales como aleaciones con base Ti o Al, carburos cementados y cermets.
- Control sobre la porosidad.
- Tolerancias pequeñas.

Pese a todas estas ventajas, también consta de algunas limitaciones<sup>60</sup>:

- Limitaciones en cuanto a forma. Prácticamente la forma final obtenida del producto será establecida en la compactación inicial.
- Alto coste de materias primas (polvo) en comparación con materiales para fundición o forja.
- Variación de la densidad.
- Alto coste de las herramientas de prensado y sinterización.

Varios estudios demuestran como la porosidad afecta a las propiedades mecánicas<sup>65,66</sup>, por lo que es un factor importante a controlar en esta técnica, debido a que esta influirá en la densidad de la pieza final y afectará a propiedades tales como la resistencia a tracción, a fatiga, a la elongación o a la dureza. A medida que aumenta la porosidad empeoran todas estas propiedades.

La Figura 1.7 muestra como al aumentar el porcentaje de porosidad en las piezas, disminuyen la resistencia a compresión y a flexión, así como la dureza.

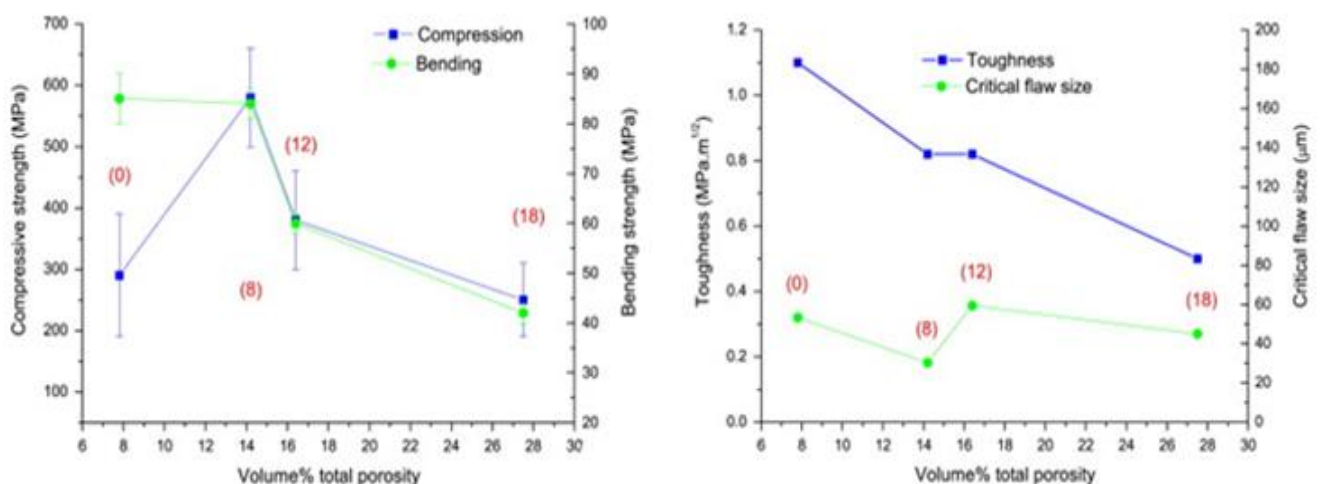


Figura 1.7 Influencia de la porosidad en las propiedades de la pieza<sup>64</sup>

### 1.2.1. FABRICACIÓN DEL POLVO

El objetivo de la fabricación del polvo es que el material final tenga las propiedades requeridas, por lo que durante los procesos de obtención se intenta controlar tanto el tamaño de la partícula como su morfología<sup>60</sup>.

Existen diferentes técnicas para la obtención del polvo:

#### 1.2.1.1. Atomización

El material fundido se pulveriza normalmente por medio de agua o aire a presión, se fracciona en gotas, y posteriormente se produce la solidificación.

La atomización está limitada por el punto de fusión del material, siendo el máximo que admite 1800°C.

- **Atomización con gas**

Se suele emplear aire, helio o argón. Con los gases inertes (He y Ar) lo que se evita es la oxidación del polvo y se obtienen polvos de alta pureza<sup>61</sup>.

Estos gases son recirculados para evitar excesos de presión interna mediante un ciclón separador, que además captura las partículas de polvo finas.

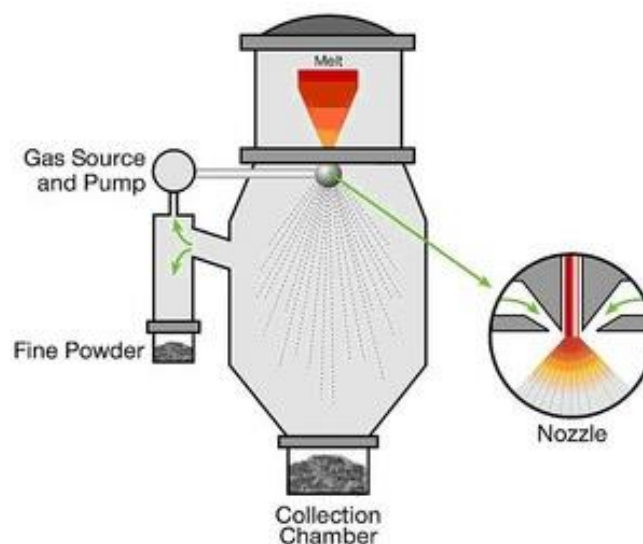
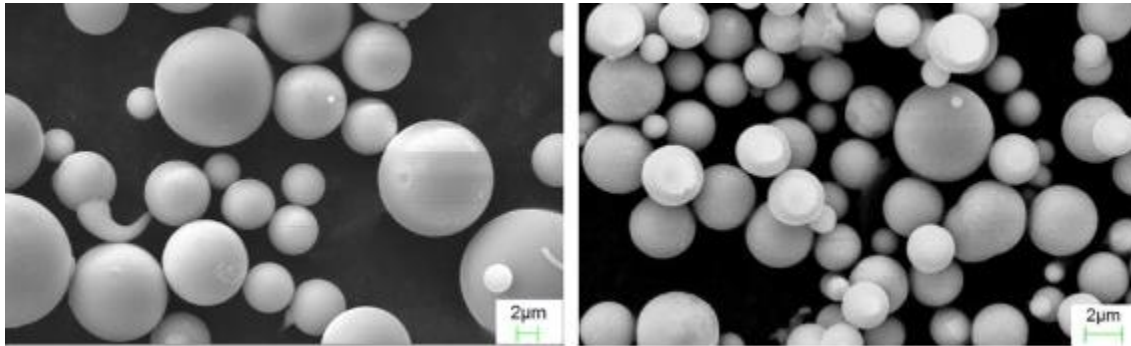


Figura 1.8 Esquema de atomización por gas<sup>67</sup>

Obtener partículas de menor tamaño dependerá de la viscosidad del fluido, de la temperatura y del tiempo de solidificación.

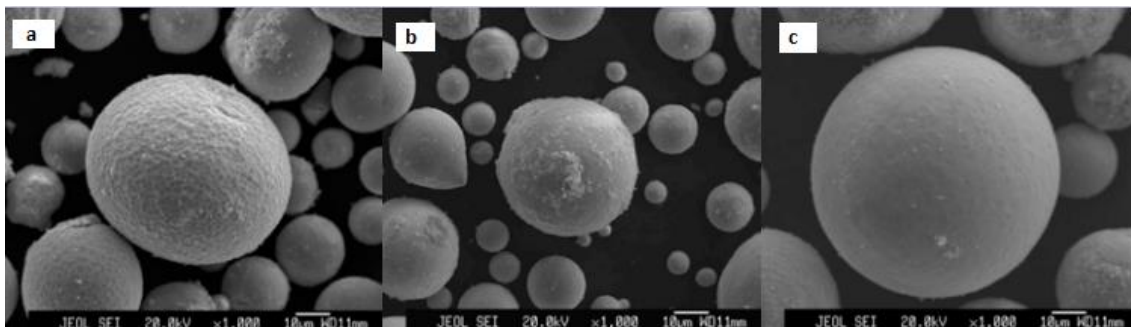


La forma de las partículas finales será esférica, muy homogénea, ya que alcanzan el nivel de mínima energía superficial<sup>63</sup>. La Figura 1.9 muestra partículas de polvo de Mg-Zn-Ca obtenidas por atomización con gas<sup>68</sup>.



**Figura 1.9** Polvos de Mg-Zn-Ca atomizado por gas

No obstante, en la morfología del material obtenido influye la temperatura y la presión de atomización. Para polvos de Fe-Si-Al-Ni-Ti atomizados con gas inerte se ha demostrado como varía su composición, estructura de fase, distribución de tamaño, morfología superficial y microestructura de la sección transversal en función de la temperatura y la presión empleadas. Este estudio revela como para temperaturas de 1550°C y presión de 5.5MPa las partículas de polvo obtenidas tienen una superficie áspera y una baja esfericidad. Cuando aumentan la presión a 6.5MPa se obtienen partículas de menor tamaño que las anteriores y en el caso de aumentar la temperatura a 1650°C se obtienen polvos de alta esfericidad y superficie lisa<sup>69</sup>.



**Figura 1.10** Morfología de polvos atomizados con gas inerte (a) P=5.5MPa y T=1550°C, (b) P=6.5MPa y T=1550°C, (c) P=5.5MPa y T=1650°C

- **Atomización con agua**

En este caso se emplea agua a presión para pulverizar.

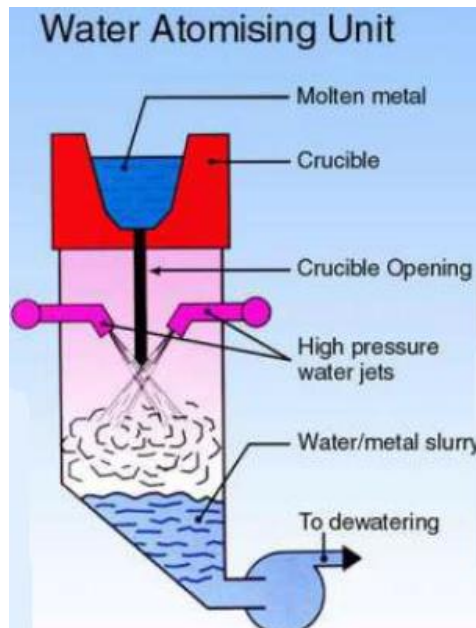


Figura 1.11 Esquema de atomización con agua

Con esta técnica se obtiene polvo atomizado con formas más heterogéneas. Por ello en ocasiones se utilizan aceites sintéticos que controlan la forma y también la oxidación.

Polvos de Fe-Si-B-C-P han sido fabricados por este método y por atomización por gas. La muestra atomizada con agua presenta una morfología amorfa y con mayor contenido en oxígeno y Fe<sup>70</sup>.

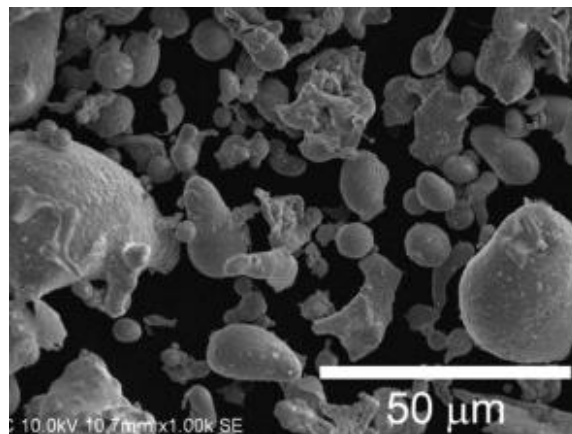


Figura 1.12 Polvos de Fe-Si-B-C-P atomizado por agua a presión

- **Otros métodos de atomización**

Existen otras técnicas como la atomización por *twin-roller*<sup>71</sup>, centrífuga o por plasma, pero son menos comunes debido a su alto coste y mínima producción.



#### **1.2.1.2. Otras técnicas**

En ocasiones se aplican métodos para la obtención de polvos como pueden ser<sup>60</sup>:

- **Electrólisis**
- **Reducción en seco/húmeda de metales compuestos**
- **Producción de polvo ultra-fino por evaporación y condensación**
- **Producción de polvo por reacción en fase gaseoso**
- **Producción de polvo de material de alta dureza por reacciones en estado sólido, líquido y gaseoso**
- **Producción de polvo por precipitación química**

#### **1.2.2. MEZCLA**

En el caso de materiales compuestos como los cermets, se debe realizar una mezcla de los componentes metálicos y de los cerámicos que conformarán finalmente el cermet. Para ello se realiza una molienda mecánica con los diferentes polvos de partida (1.3 MOLIENDA MECÁNICA).

El objetivo de este paso es homogeneizar la mezcla y conseguir una distribución de tamaño que facilite la posterior compactación y sinterización del material. Un factor importante para conseguir lo deseado es el tiempo de molienda.

En ocasiones esta mezcla se realiza con la ayuda de agentes ligantes (aglomerantes) y lubricantes.

#### **1.2.3. COMPACTACIÓN**

Es una operación de conformado, de gran importancia ya que condicionará la densidad de la pieza y, por tanto, que esta sea útil o no. Para ello se ha de controlar el grado de porosidad. Con esta operación se intenta obtener la forma final de la pieza y las dimensiones próximas, aunque durante la sinterización las piezas pueden sufrir pequeños cambios de volumen<sup>60</sup>.

La pieza obtenida mediante la compactación será una pieza en verde, puesto que no está totalmente procesada, pero será útil conocer propiedades como la densidad o la resistencia en verde.

Se puede compactar tanto en frío como en caliente, con o sin presión. Se detallan a continuación las diferentes técnicas de compactación:

### 1.2.3.1. Prensado uniaxial

Esta técnica consiste en aplicarle una presión a la masa de polvos en una sola dirección. Los polvos se vierten en una matriz con la forma de la pieza final, lo que limita el tamaño y la forma de la pieza, pero también hace que sea posible una gran producción. Sin embargo, existen varias desventajas como son la imposibilidad de tener densidades similares a la teórica y una limitación en la presión aplicada ya que depende del área proyectada de la pieza a prensar<sup>72</sup>.

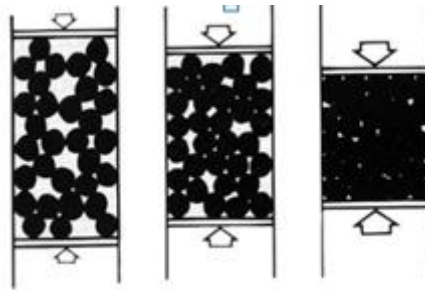


Figura 1.13 Esquema de prensado uniaxial

Además las prensas pueden ser de simple o doble efecto:

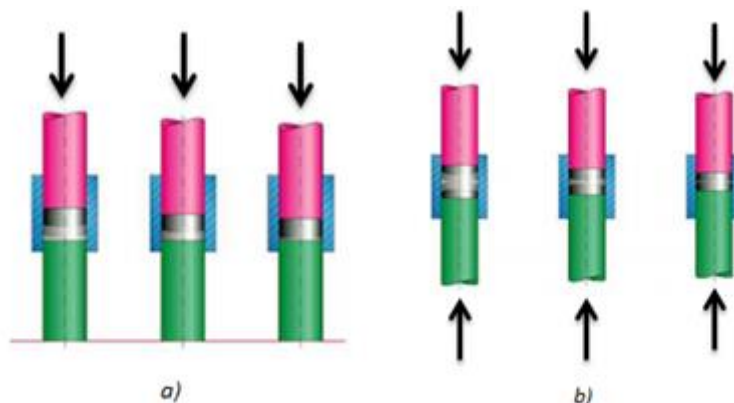


Figura 1.14 a) Prensado uniaxial de simple efecto, b) Prensado uniaxial de doble efecto

### 1.2.3.2. Prensado isostático en frío (CIP – Cold Isostatic Pressing)

En el prensado isostático en frío se aplica una presión hidráulica sobre los polvos en todas las direcciones en un molde flexible a temperatura ambiente. Este molde se suele sobredimensionar para compensar la contracción<sup>60</sup>.

La principal ventaja de este método frente al anterior es que se consigue una densidad más uniforme, pero al tener un molde flexible es más difícil obtener una precisión en las dimensiones.

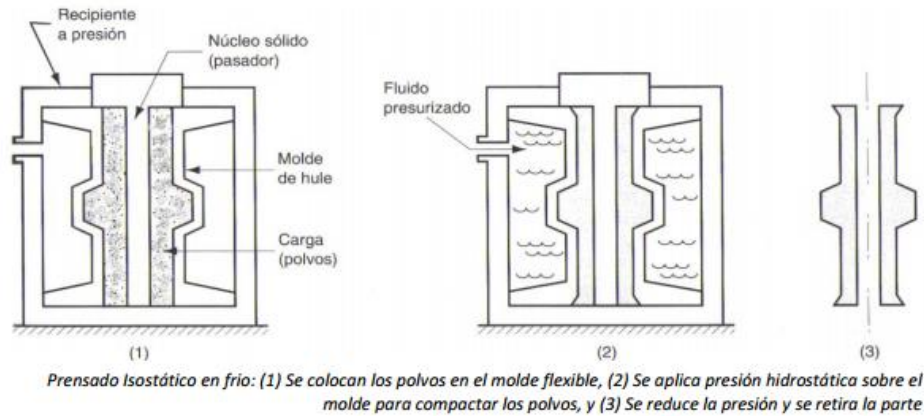


Figura 1.15 Prensado isostático en frío

#### 1.2.3.3. Prensado isostático en caliente (*HIP – Hot Isostatic Pressing*)

También existe el prensado isostático en caliente, se realiza a alta temperatura y presión con la ayuda de gases nobles, normalmente de argón. En este caso, se lleva a cabo la compactación y la sinterización en una sola operación. La temperatura utilizada depende del material, suele variar entre 900 y 1200°C<sup>73</sup>.

En muchas ocasiones esta técnica se emplea para eliminar la porosidad residual del material, así como modificar la distribución de los poros. En la obtención de prótesis de Co-Cr-Mo se ha empleado este método a una temperatura de 1200°C y se han obtenido los siguientes resultados: se ha aumentado el número de carburos en el borde de grano y su tamaño, además de estar distribuidos todos ellos de manera uniforme, lo cual ha sido beneficioso para este caso de estudio<sup>74</sup>. Sin embargo, en materiales cerámicos de titanato de plomo modificado con calcio se ha observado como el HIP no afecta a la composición ni a la estructura, pero siempre contribuye a la reducción de la porosidad, siendo esta reducción del 10-40% en materiales más porosos y de casi el 85% en las cerámicas menos porosas<sup>75</sup>.

En particular para los cermets, este proceso presenta ciertas limitaciones debido al crecimiento de grano durante la sinterización y al alto coste<sup>76</sup>.

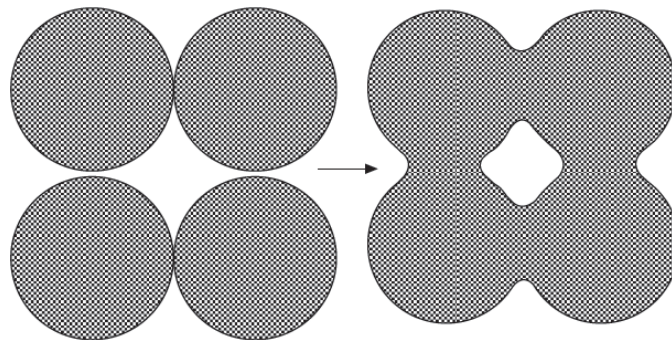
#### **1.2.4. SINTERIZACIÓN**

En este proceso es importante controlar varios factores como la temperatura, el tiempo, la atmósfera, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, etc., para así evitar la formación de óxidos, la contaminación de la pieza o una gran variación dimensional, además de eliminar el lubricante en caso de haberse empleado<sup>61</sup>.

##### **1.2.4.1. Sinterización en fase sólida**

La sinterización en estado sólido es un tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de partículas.

Tiene lugar una difusión atómica, que hace que se refuercen las partes unidas durante la compactación. En ocasiones se produce una recristalización y consecuentemente aumenta el tamaño de grano, esto provoca un descenso de la densidad<sup>61</sup>.



**Figura 1.16 Formación de cuellos en la sinterización en sólido**

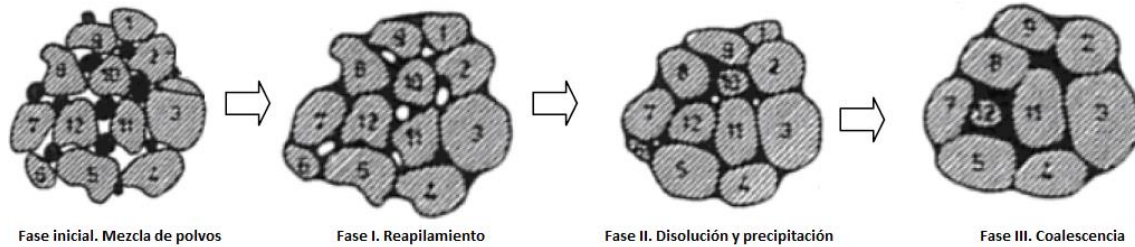
El proceso comienza enlazando las partículas (difusión de átomos) a medida que los polvos van adquiriendo temperatura. A continuación, en la etapa intermedia se forman cuellos como se observa en la Figura 1.16, lo que aumenta la resistencia de la pieza y la dureza, a la vez que van disminuyendo los poros. Y finalmente, se eliminan casi todos los poros con la unión de las partículas.

##### **1.2.4.2. Sinterización en fase líquida**

Por otro lado, cuando tenemos una mezcla de polvos, comúnmente se usa el sinterizado en fase líquida, al llegar a la menor temperatura de fusión, el material fundido moja entre las partículas sólidas, creando así una estructura con uniones fuertes y mayor densidad.

Con esta sinterización se suelen conseguir piezas más homogéneas, aunque también tienden a formarse porosidades secundarias.

Se puede observar en la Figura 1.17 las diferentes etapas<sup>77</sup>:



**Figura 1.17 Etapas de la sinterización en fase líquida**

- **Fase I. Reapilamiento**

Durante la sinterización se alcanza una temperatura a la cual hay material que llega a la fase líquida. Como consecuencia de esto, sucede una densificación rápida a causa de las fuerzas de capilaridad que ejerce el líquido mojando las partículas sólidas.

A medida que el sistema reduce la energía superficial, la porosidad va siendo eliminada.

Existen varios factores que influyen en el reapilamiento como la densidad en verde de la pieza, la cantidad de líquido, la homogeneidad de la mezcla y el tamaño medio de partícula.

- **Fase II. Disolución y reprecipitación**

De forma simultánea al reapilamiento suceden los procesos de disolución y reprecipitación, aunque comienzan a tener importancia una vez que finaliza la primera fase.

Esta fase se caracteriza por la difusión, el crecimiento de grano y el reordenamiento.

Inicialmente los granos se disuelven produciendo un mejor empaquetamiento, lo que facilita el llenado de los poros con la fase líquida. A continuación, sufre una reducción de la energía superficial, por la que las partículas entran en contacto facilitando un aumento de la superficie de contacto, que hace que la pieza se contraiga eliminando parte de la porosidad. Este mecanismo de transporte se debe a la disolución de fase sólida en líquida y a la posterior precipitación en las zonas más estables energéticamente.





- **Fase III. Coalescencia**

Se produce el engrosamiento de la microestructura. Existen solubilidades distintas debido a los diferentes tamaños de grano, lo que produce un gradiente de concentración que transporta material de granos de menor tamaño a granos mayores, suceso conocido como maduración de Ostwald.

Aumenta la probabilidad de coalescencia entre dos partículas adyacentes cuanto menor sea el ángulo de desorientación cristalográfica.

Mediante esta técnica son sinterizados materiales duros compuestos por polvos cerámicos y metálicos. Estos últimos serán la fase aglutinante con temperaturas inferiores al punto de fusión del material cerámico. Para una buena sinterización es importante que la cerámica sea ligeramente soluble en la fase líquida, lo cual hace incrementar la difusión atómica del líquido y el transporte de masa<sup>78</sup>. Esto da lugar a las típicas estructuras *core-rim* de los cermets<sup>58, 79</sup>.





### 1.3. MOLIENDA MECÁNICA

La molienda mecánica es un proceso que se basa en las colisiones de alta energía de polvos con bolas metálicas. El polvo se deposita en el interior de una vasija junto con bolas provocando la deformación, fractura y soldadura de las partículas<sup>80</sup>.

Existen diferentes objetivos en la molienda: conseguir afinar el tamaño de partícula, deformar partículas de polvo u obtener mezclas homogéneas combinando diferentes materiales de partida.

#### 1.3.1. ALEADO MECÁNICO

La molienda mecánica es un proceso que surge del aleado mecánico (*mechanical alloying*).

Esta técnica se basa en el procesado del polvo permitiendo a partir de su mezcla la producción de material homogéneo. Fue desarrollada en 1966 por John Benjamin y algunos compañeros en laboratorio de la compañía internacional de níquel (INCO). Surgió debido a la necesidad de encontrar un material para turbinas de gas que resistiese las altas temperaturas por dispersión de óxidos y las temperaturas medias por la precipitación de la fase gamma<sup>81</sup>. Fruto de una larga investigación decidió producir partículas de polvo compuesto utilizando un molino de alta energía, que favorecería la deformación plástica y así la soldadura en frío y una mezcla de polvos puros y de aleación, para reducir la actividad, lo cual fue un éxito y llevo al nacimiento del aleado mecánico y, por tanto, de la molienda mecánica<sup>82,83,84,85</sup>.

El aleado mecánico, que se define como un proceso de molienda, presenta ciertas ventajas ya que posibilita la obtención de composiciones imposibles de obtener por otros medios como la atomización. Permite obtener polvos en estado sólido, eliminando limitaciones asociadas a los puntos de fusión o solubilidades relativas. Estas composiciones presentan un elevado contenido en solutos; por encima de composiciones de equilibrio, aumentan el porcentaje de refuerzos así como elimina procesos de segregación y la formación de aglomerados<sup>81,86</sup>.

#### 1.3.2. PARÁMETROS DE MOLIENDA

Si se quiere obtener la mezcla deseada se deben tener en cuenta diversas variables que condicionan la molienda:



### 1.3.2.1. Tipos de molino

Se diferencian molinos con distintas capacidades, velocidades de operación, control de temperatura y diferente grado de contaminación de las muestras<sup>87</sup>.

A continuación, los molinos más utilizados:

- **Molinos vibratorios (*Shaker mills*)**

Existen dos variedades de molinos vibratorios: unos que funcionan por la agitación de pequeños contenedores a alta frecuencia en ciclos con movimientos en tres dimensiones, que son utilizados para grandes producciones, y otros de menor tamaño, que operan con una o varias bolas cuya capacidad máxima es de 20g y son utilizados para investigación en laboratorios<sup>88,89</sup>.

En estos últimos, la mezcla se vierte en una vasija junto con bolas de la molienda y se mueve, lo que favorece la mezcla y la molienda a la vez. Debido a las altas temperaturas que puede alcanzar la molienda incorpora una función de enfriamiento<sup>90</sup>.



Figura 1.18 Molino vibratorio<sup>80</sup>

- **Molino de bolas planetario (*Planetary ball mills*)**

Estos molinos se caracterizan por sus movimientos, uno alrededor del propio eje de la vasija (movimiento circular) y otro alrededor del eje del molino (movimiento rotacional).

Tiene varias ventajas como<sup>91</sup>:

- Posibilidad de funcionamiento en seco y en mojado.
- Fácil carga y descarga de la vasija.
- Limpieza sencilla.
- Adquieren altas velocidades de impacto.



- Adecuados para moliendas finas de material duro<sup>92</sup>.

Pero también tienen ciertos inconvenientes<sup>88</sup>:

- Uso limitado para pequeñas producciones. Se suelen emplear únicamente en laboratorios.
- Difícil refrigeración.
- Desgaste de la pared de la vasija.
- Posible contaminación de la mezcla.

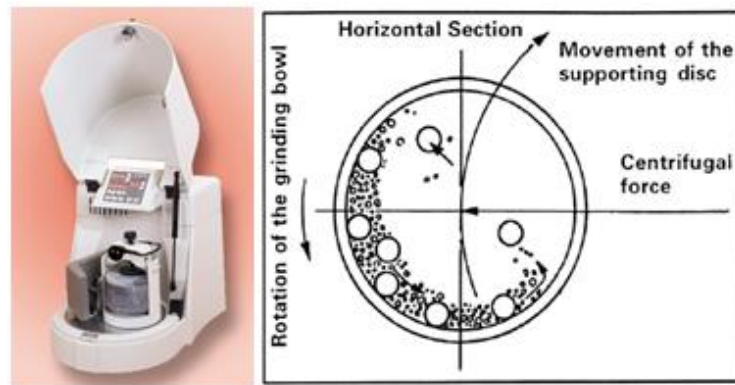


Figura 1.19 Molino planetario y movimiento descrito en su interior<sup>88</sup>

- **Molino de atrición (*Attritor mills*)**

También es conocido como “molino de bolas agitado”<sup>93</sup>.

Lleva a cabo un proceso de molienda por cizallamiento e impacto<sup>94</sup>. En este caso el molino cargado con bolas gira sobre su propio eje. La mezcla de polvos junto con las bolas es agitada por los brazos montados sobre el eje axial del cilindro<sup>95</sup>.

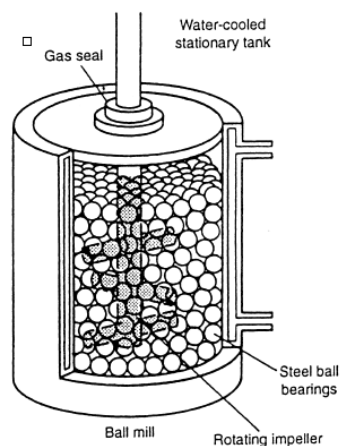


Figura 1.20 Esquema de un molino de atrición<sup>88</sup>



### 1.3.2.2. Vasija empleada

Lo que distingue las vasijas es su forma y el material del que están hechas.

El material de la vasija es un factor importante debido a que debe soportar las fuerzas de impacto a la que es sometida durante la molienda. Pese a ello en ocasiones produce erosión en las paredes y este desprendimiento de partículas por parte de las paredes internas podría contaminar las muestras<sup>96</sup>.

Por ello a veces se utilizan vasijas del mismo material que el polvo que se va a moler, lo que evita la contaminación, pero habría que tener en cuenta el material desprendido<sup>80</sup>.

En cuanto a la forma, existen vasijas de fondo redondeado y de fondo plano. Según una investigación llevada por Harringa y varios compañeros de la mezcla Si-Ge, las aleaciones se producían en mayor medida en las vasijas de fondo plano que en las redondeadas<sup>97</sup>.

### 1.3.2.3. Velocidad de molienda

Este parámetro junto con el tiempo de molienda, es uno de los más influyentes en las propiedades finales del material obtenido.

Esta velocidad será la velocidad de rotación del molino, cuanto mayor sea mayor será la energía transmitida al polvo y mayor sería el afinamiento de las partículas. Esta relación se demuestra con la ecuación de la velocidad de choque y su relación con la energía cinética, de la siguiente manera<sup>98</sup>:

$$|\vec{v}_c|^2 = (R\Omega)^2 + (r - r_b)^2 \cdot \omega^2 \cdot \left(1 + \frac{2\omega}{\Omega}\right)$$

**Ecuación 1.1 Obtención de la velocidad de choque**

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot |\vec{v}_c|^2$$

**Ecuación 1.2 Obtención de la energía cinética**

Donde  $m$  es la masa de la bola,  $R$  es el radio del disco giratorio de un molino planetario,  $r$  es el radio de la vasija,  $r_b$  el radio de la bola,  $\Omega$  es la velocidad de rotación del disco y  $\omega$  es la velocidad de giro de la vasija (Figura 1.21).

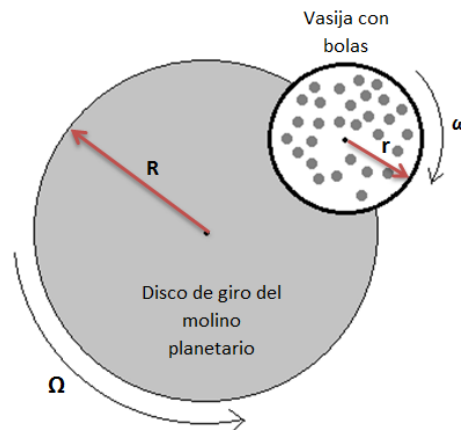


Figura 1.21 Esquema de las velocidades de giro de un molino de bolas planetario

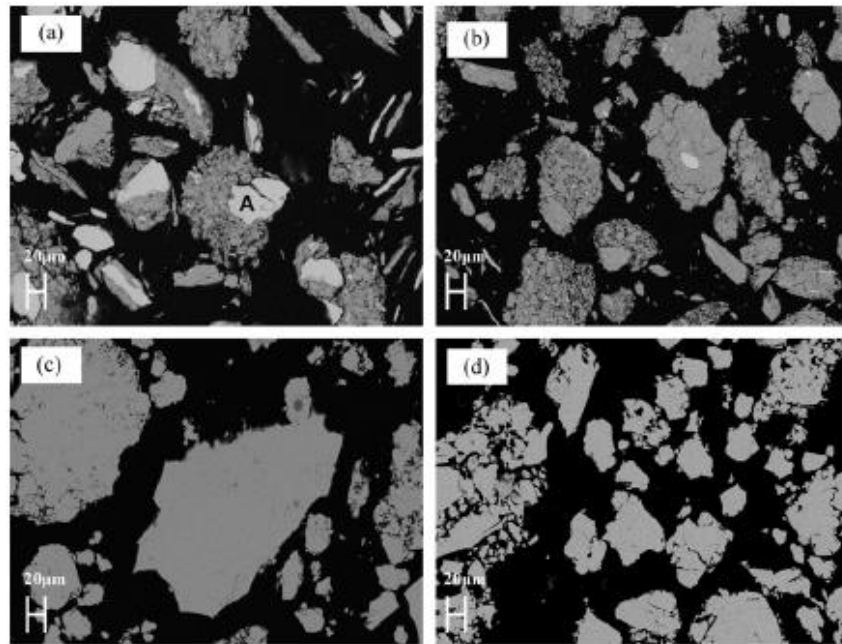
Es decir, si aumentan las velocidades de giro de la vasija y del disco, aumentarán la velocidad de choque y la energía cinética. Esto se puede ver en la siguiente tabla:

Tabla 1.4 Cálculo de la energía cinética y de la velocidad de choque para varias condiciones de molienda<sup>99</sup>

Ball milling conditions $\omega$ (rpm)/ $\Omega$ (rpm)	Collision velocity $V_c$ (m/s)	Kinetic energy per hit (J)
150/91	0.2738	0.2099
200/121	0.3651	0.3732
250/152	0.4564	0.5832
300/182	0.5476	0.8398
350/212	0.6389	1.1431
400/242	0.7302	1.4931
450/273	0.8215	1.8897
500/303	0.9128	2.3330

Sin embargo, este parámetro tiene ciertas limitaciones ya que si se supera una cierta energía, las bolas añadidas podrían soldarse a las paredes, lo que empeoraría la molienda. También el aumento de la velocidad provoca un aumento de la temperatura debido a la energía, lo cual facilita la difusión y homogenización de la mezcla en ocasiones, pero ha de ser controlado porque podría contaminar los polvos<sup>80</sup>.

A continuación, en la Figura 1.22 se muestra el desarrollo de las partículas para diferentes velocidades de molienda. En ella se observa para velocidades de 100 y 200rpm como todavía algunas partículas de Nb no se han incrustado en la matriz de Cu, pero todas ellas han sufrido deformación y el C se ha fragmentado. Sin embargo, esta situación difiere para velocidades de 300 y 400rpm, donde el Nb se ha disuelto en la matriz Cu, formando una solución sólida<sup>100</sup>.



**Figura 1.22** Imágenes SEM de partículas de polvo de Cu-Nb-C para velocidades de molienda (a) 100rpm, (b) 200rpm, (c) 300rpm, (d) 400rpm.

#### **1.3.2.4. Tiempo de molienda**

Es uno de los parámetros más importantes. Por regla general se busca obtener un equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de los polvos para lograr una composición homogénea, por lo que el tiempo empleado en la molienda será un factor decisivo.

Además se ha de tener en cuenta que un tiempo mayor al requerido puede producir contaminación en la mezcla<sup>101</sup>.

No obstante, un tiempo de molienda adecuado dependerá de los materiales empleados, la atmósfera, la velocidad de molienda e incluso del tipo de molino utilizado.

A continuación, se muestran dos gráficas que relacionan el tamaño de partícula con el tiempo de molienda en diferentes molinos. En ellas se puede apreciar cómo el afinamiento de las partículas es distinto en función del molino empleado y del tiempo de molienda, así como también varía en función del tamaño inicial de la partícula, obteniendo un mayor afinamiento en las partículas de mayor tamaño inicial<sup>80</sup>.

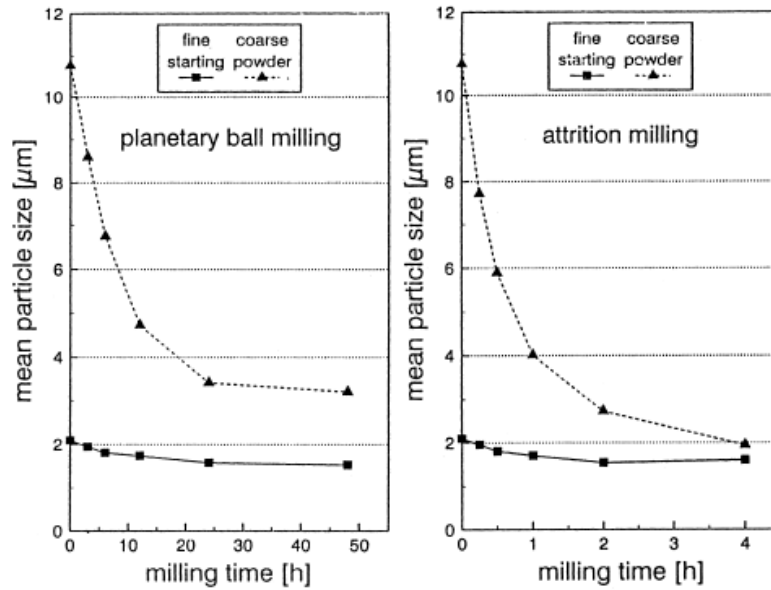


Figura 1.23 Gráficas tamaño de partícula VS tiempo de molienda<sup>80</sup>

Se han realizado diversas investigaciones acerca de la influencia del tiempo de molienda en cermets. El sistema Fe-TiCN muestra los siguientes resultados tras moliendas de 4, 6, 8 y 12h<sup>102</sup>:

- Para moliendas de mayor tiempo disminuye el tamaño de dominio cristalino, así como aumenta la energía introducida al polvo de molienda.

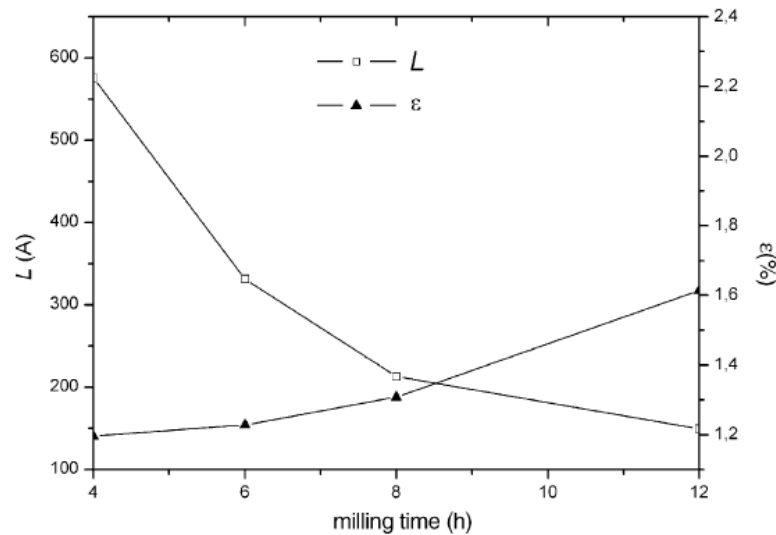


Figura 1.24 Influencia del tiempo de molienda en el tamaño de dominio cristalino y en la microdeformación<sup>102</sup>

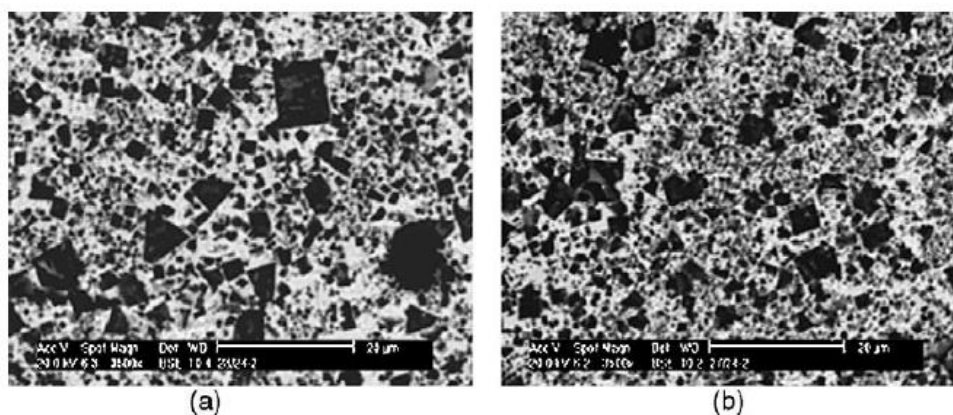
- En moliendas inferiores a 12h no se observa transformación de fases.

- Gracias a los distintos tiempos de molienda se logran diferenciar tres fases diferentes: fractura, soldadura y fractura de nuevo.
- Dureza y densidad mejoran (aumentan) para moliendas de tiempos superiores.

**Tabla 1.5 Comparación de resultados de moliendas de 6 y 12h<sup>102</sup>**

Milling time (h)	O (wt.%) powder	C/N (wt.%) powder	Sintering temperature (°C)	Composition (wt.%)		Relative density	Hardness (HV30)
				O	C/N		
6	1.41	1.17	1350	0.69	0.16	56	145
			1400	0.41	0.26	75	159
			1450	0.03	0.43	85	569
12	1.94	1.26	1350	0.80	0.13	75	166
			1400	0.58	0.28	77	185
			1450	0.03	1.52	97	713

- Mayor homogeneidad de la mezcla en la molienda de 12h (b), que en la de 6h (a).



**Figura 1.25 Cermets sinterizados a 1450°C a 6h (a) y 12h (b)<sup>102</sup>**

### 1.3.2.5. Material de molienda

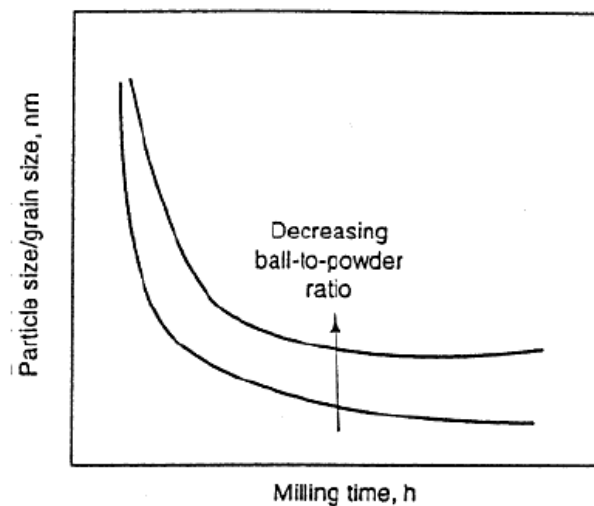
Como se ha comentado con anterioridad, suele ser condicionante el material de la vasija y de las bolas de molienda para evitar la contaminación de la mezcla por el desprendimiento de las paredes de la vasija, por ello en ocasiones se recomienda utilizar el mismo material que la mezcla a moler<sup>88</sup>.

### 1.3.2.6. Ratio bolas-polvo (BPR)

Es también conocido como ratio de carga y es un indicador de la masa, parámetro importante en la molienda, ya que influye en el número de colisiones por unidad de tiempo. A medida que aumenta este número, incrementan los fenómenos de soldadura en frío y fractura de los polvos atrapados en la vasija. Aunque debe tenerse en cuenta que estos choques provocan el aumento de la temperatura de la molienda, induciendo procesos de difusión<sup>81</sup>.



El ratio utilizado más común es 10:1 en investigaciones a nivel de laboratorio; sin embargo, se usan una gran variedad de ratios desde 1:1 hasta 220:1. Es importante seleccionar un ratio adecuado porque tiene un efecto significativo en el tiempo de molienda requerido para conseguir la microestructura deseada. Para un ratio bolas-polvo mayor, menor será el tiempo de molienda, como se observa en la Figura 1.26.



**Figura 1.26** Influencia del ratio bolas-polvo en el tiempo de molienda y en el tamaño de partícula<sup>80</sup>

Un mayor tamaño y densidad de las bolas, hacen que su peso sea mayor y, por tanto, transfieren una mayor energía de impacto a las partículas de polvo y reducen el tiempo de molienda necesario<sup>103</sup>. A pesar de esto, existen ciertas limitaciones puesto que pueden surgir problemas de soldadura de las bolas a la vasija debido a la alta energía y además el número de bolas empleado no puede ser superior al 50% del volumen del recipiente debido a que podrían dificultar el movimiento en el interior de la vasija<sup>88</sup>.

Estudios muestran cómo afecta el ratio bolas-polvo al tamaño medio de partícula (D50). En la Figura 1.27 se puede observar cómo los diferentes ratios bolas-polvo influyen en el tamaño medio de las partículas en suspensión de una mezcla, este tamaño primero disminuye pero luego se incrementa. Hasta ratios de 25:1 disminuye D50 debido a que la alta energía de la molienda. Sin embargo, para ratios mayores de 30:1 se reduce la frecuencia en las colisiones entre las bolas y el polvo, de tal modo que se reduce también la energía transferida al polvo<sup>104</sup>.

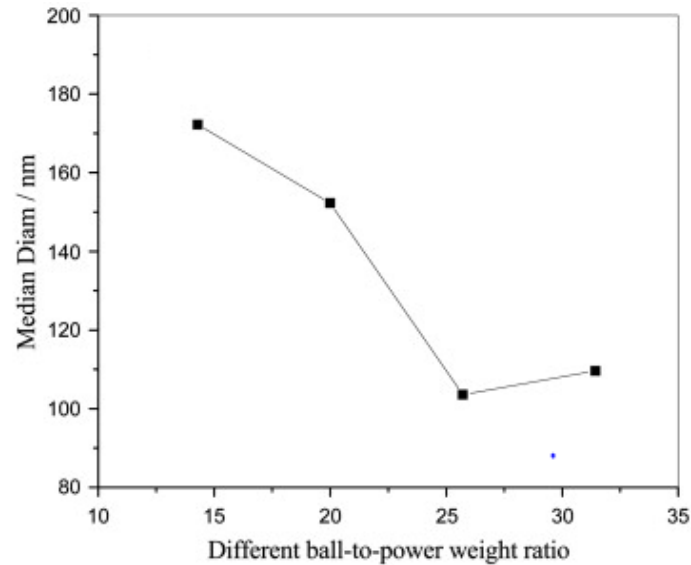


Figura 1.27 Influencia del ratio bolas-polvo en el tamaño medio de partícula D50

No obstante, ha de tenerse en cuenta el diámetro de las bolas de molienda. Diámetros menores hacen que aumenten los puntos de contacto, lo cual es positivo para la molienda; sin embargo, la energía cinética debida a los choques se verá reducida lo cual puede empeorar la eficiencia de la molienda. Este fenómeno se puede observar en la Figura 1.28<sup>105</sup>.

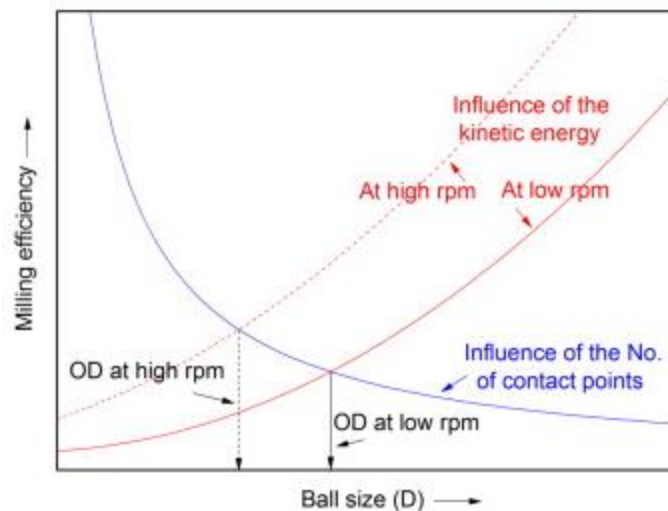


Figura 1.28 Efecto del tamaño de bola en la eficiencia de la molienda

### 1.3.2.7. Grado de llenado de la vasija

Es necesario que haya suficiente espacio en la vasija para el movimiento libre de las bolas y del polvo, por ello debe dejarse un 50% vacío de la capacidad de la vasija<sup>88</sup>.



#### **1.3.2.8. Atmósfera de molienda**

La atmósfera de la molienda es algo trascendente ya que previene la contaminación de los polvos y su oxidación.

Las atmósferas más comúnmente utilizadas son de gases inertes como argón o helio<sup>88</sup>.

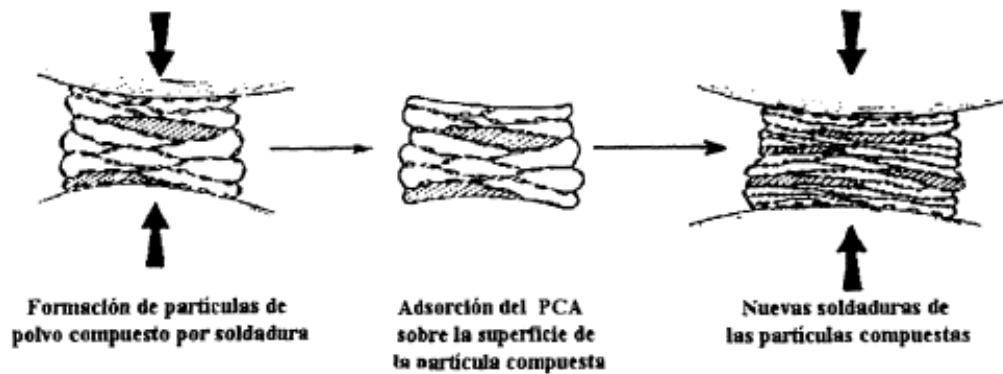
Para evitar la contaminación de la vasija por aire, que facilita la oxidación de los polvos y la aparición de nitruros, se suele desgasificar la vasija introduciendo un flujo de gas inerte<sup>81</sup> e incluso llenar y vaciar el recipiente en atmósferas controladas en cajas globo con atmósfera de argón.

No obstante, en ocasiones se utiliza nitrógeno cuando se busca obtener nitruros<sup>106</sup>, pero con polvos metálicos suele ser muy reactivo por lo que se evita su uso, o hidrógeno con el fin de obtener compuestos hidrogenados. Aunque en ocasiones atmósferas como la de hidrógeno pueden contaminar el polvo, un ejemplo de ello se muestra en un estudio de polvos TiC<sup>107</sup> en el que se probaron moliendas con atmósfera de argón e hidrógeno. En el caso de la molienda de hidrógeno el polvo se vio afectado debido a la formación de TiH<sub>2</sub>, lo que empeoró los resultados obteniendo polvos más frágiles.

Por lo tanto, en función de la atmósfera empleada se obtendrán diferentes composiciones y microestructuras de los polvos.

#### **1.3.2.9. Agente controlador del proceso (PCA)**

El objetivo de la molienda es conseguir un equilibrio entre la soldadura y la fracción de las partículas para de este modo obtener una buena aleación. Por ello se emplean agentes de control de proceso, que limitan la soldadura en frío de las partículas. Estos son adsorbidos por las superficies de las partículas, minimizando la soldadura y la formación de aglomerados al disminuir las tensiones superficiales<sup>108</sup>.



**Figura 1.29** Esquema de la adsorción del PCA durante la aleación mecánica<sup>109</sup>

Los PCAs son normalmente compuestos orgánicos, que se presentan en gas, líquido o sólido. La mayoría de estos compuestos interactúan con el polvo durante la molienda, descomponiéndose e incorporándose a las partículas.

Consecuencia de la interacción con las microestructuras en ocasiones pueden contaminar la mezcla<sup>81</sup>, por lo que se debe seleccionar el PCA adecuado. Es decir, la naturaleza del PCA y la cantidad empleada determinará la forma final de las partículas, su tamaño y su pureza. Por tanto, para una correcta selección se debe tener en cuenta que aparte de afectar a la solubilidad y poder contaminar la muestra, como se ha comentado anteriormente, estos agentes de control también afectan al refinamiento de grano<sup>110</sup> y en ocasiones son indispensables ya que evitan que se peguen las partículas a las bolas de molienda así como a la vasija, aumentando así el rendimiento de la molienda<sup>111</sup>.

Algunas investigaciones acerca de cómo afecta el agente de control a polvos de Fe-45% Ni han dado como resultado que cuanto mayor es la cantidad de PCA añadido, menor será el tamaño de partícula obtenido, además se ha deducido que la eficacia de estos agentes disminuye con el aumento del tiempo de molienda (Figura 1.30)<sup>112</sup>. Por ello, las cantidades de PCA que se suelen utilizar están entre el 1-5% en peso del total de la muestra<sup>80</sup>.

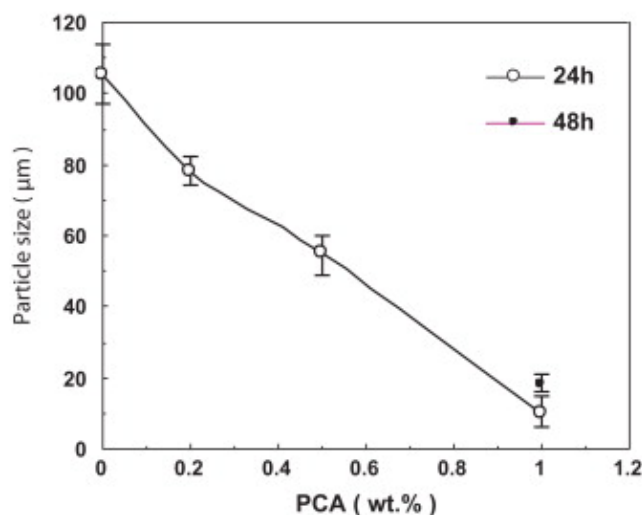


Figura 1.30 Efecto del porcentaje en peso de PCA sobre el tamaño de grano

Seguidamente, se muestran los agentes de control más comunes:

Tabla 1.6 Agentes de control y cantidades recomendadas<sup>80</sup>

Process control agents (PCAs) and the quantities used in different investigations

PCA	Chemical formula	Quantity
Benzene	$C_6H_6$	—
C wax	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$	1.5 wt%
Didodecyl dimethyl ammonium acetate (DDAA)	$C_{28}H_{59}NO_2$	—
Dihexadecyl dimethyl ammonium acetate (DHDAA)	$C_{36}H_{75}NO_2$	—
Dodecane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—
Ethanol	$C_2H_5OH$	4 wt%
Ethyl acetate	$CH_3CO_2C_2H_5$	—
Ethylenebisdistearamide Nopcowax-22 DSP	$C_{2}H_2-2(C_{18}H_{36}ON)$	2 wt%
Graphite	C	0.5 wt%
Heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0.5 wt%
Hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—
Lithium-1,2-bis-dodecyloxy carbonyl sulfasuccinate	—	5 wt%
Methanol	$CH_3OH$	—
		1 wt%
		3 wt%
		4 wt%
Octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	1 wt%
Paraffin	—	—
Polyethylene glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	—
Silicon grease	—	—
Sodium chloride	NaCl	2 wt%
Sodium-1,2-bis(dodecyl carbonyl)ethane-1-sulfonate	—	—
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1 wt%
Tetrahydrofuran	—	—
Toluene	$C_6H_5CH_3$	5 ml

### 1.3.2.10. Temperatura de molienda

La temperatura de molienda tiene un efecto significativo en el sistema de molienda debido a que influye en los procesos de difusión<sup>113</sup>. Se produce una variación de la temperatura en el interior de la vasija como consecuencia de la transformación de energía cinética de los

elementos móviles en calor, además de la liberación de energía producida durante la fractura de las partículas<sup>80</sup>.

Se ha investigado acerca de la influencia de este fenómeno enfriando las muestras durante la molienda con nitrógeno líquido, así como calentándolas con un aporte eléctrico de calor, y se ha descubierto como la reducción del tamaño de grano es más óptima cuando se tienen temperaturas menores.

En cuanto a la molienda con nitrógeno líquido (*Cryomilling*), es conocida como molienda criogénica, y se empleada sobre todo en el ámbito farmacéutico<sup>114,115</sup>. Con ella se han obtenido resultados más óptimos que en moliendas convencionales, polvos muy finos y de tamaño uniforme<sup>116</sup>. Sin embargo, se ha experimentado también esta técnica con aleaciones de Al y no se han obtenido buenos resultados<sup>88</sup>.

Por otro lado, hay que resaltar que altas temperaturas pueden acelerar procesos de oxidación así como otras reacciones no controladas (explosión en metales pirofóricos), lo cual provocaría una contaminación de la muestra.

A continuación se muestra un estudio de la evolución de la temperatura a lo largo del tiempo de molienda para una aleación de AlNi-30Fe a 300rpm, en la que se obtiene un valor máximo de la temperatura a las 6 horas de la molienda, tomando valores inferiores y más estables para mayores tiempos (Figura 1.31)<sup>117</sup>.

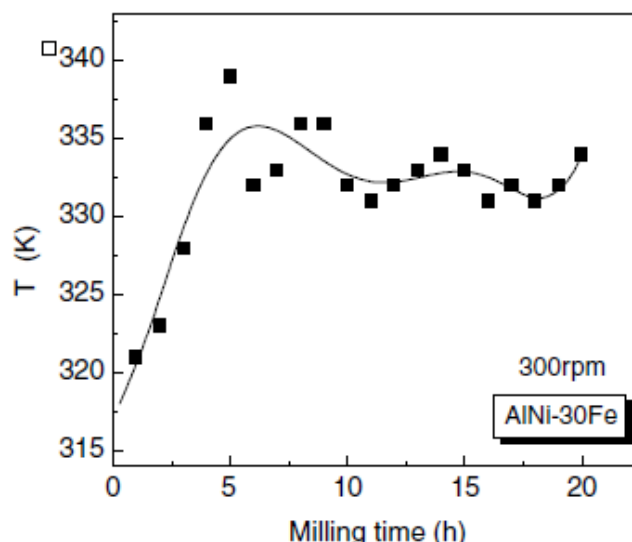


Figura 1.31 Evolución de la temperatura durante una molienda de bolas

### 1.3.2.11. Tipo de mezcla

Se distinguen tres combinaciones de materias primas para formar materiales compuestos mediante la molienda mecánica:

- **Dúctil-dúctil**

Este tipo de mezcla favorece los procesos de soldadura. En la etapa inicial el material recibe colisiones de las bolas metálicas incluidas en la vasija, deformándose y obteniendo una forma laminar. Seguidamente se producirá la soldadura entre las partículas formando una estructura tipo sándwich, y a continuación esta estructura laminar comenzará a ser más homogénea, se formarán partículas equiaxiales, lo cual incrementará las propiedades del polvo, adquiriendo gran importancia la dureza. Finalmente aumentará de manera significativa la homogeneidad y el afino de la microestructura, dándose procesos de fractura y soldadura<sup>81</sup>.

Mediante este proceso se obtienen aleaciones y materiales intermetálicos.

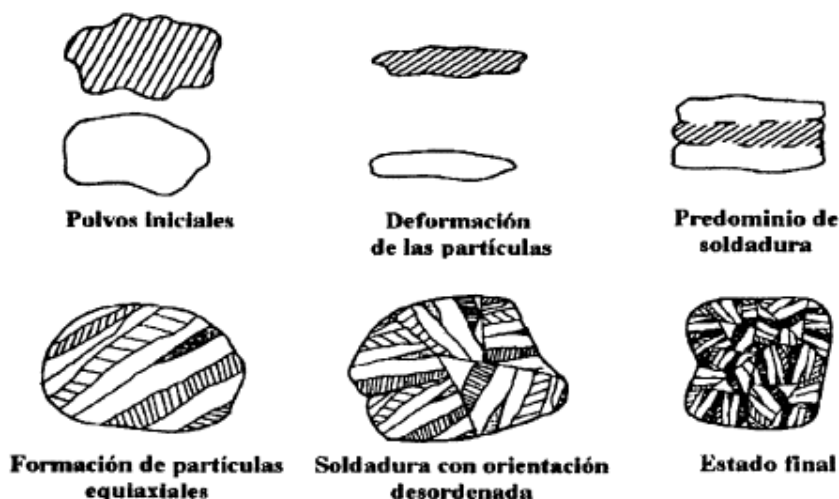
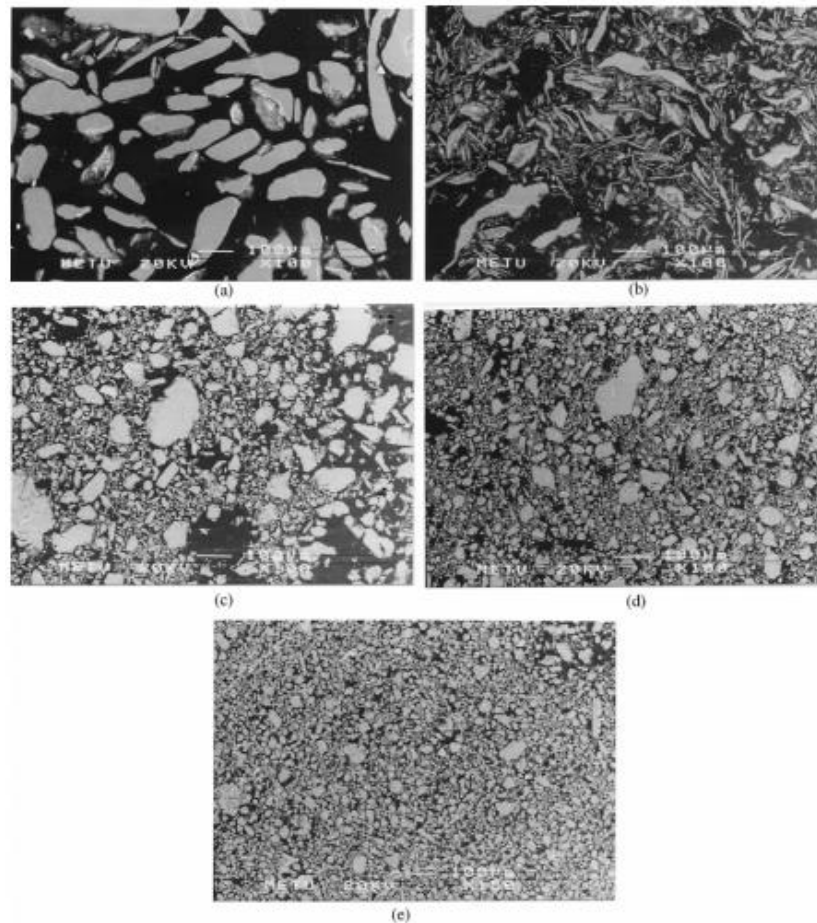


Figura 1.32 Etapas de la molienda de materiales dúctil-dúctil<sup>81</sup>

Esta evolución se puede observar en la molienda de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  con un refuerzo de base de aluminio realizada por el investigador Halil Arik<sup>118</sup>.



**Figura 1.33 Morfología de muestras aleadas durante (a) 1h, (b) 5h, (c) 10h, (d) 20h y (e) 30h**

- **Dúctil-frágil**

Un material frágil está disperso en una matriz de material dúctil. En primer lugar, al inicio de la molienda favorecido por el impacto de las bolas, el material frágil es fragmentado mientras que el material dúctil se deforma obteniendo formas laminares. Las partículas fragmentadas van siendo atrapadas por las láminas de material dúctil, soldándose todas ellas. Si la molienda se extiende se produce una nueva fractura, esta vez del compuesto formado por las partículas dúctil-frágiles y a continuación se produciría una nueva soldadura, dando lugar a una estructura aleatoria. El resultado de esto será una estructura parcial o totalmente homogénea gracias a la dispersión y a la solubilidad del material frágil en la matriz dúctil<sup>81, 119</sup>.



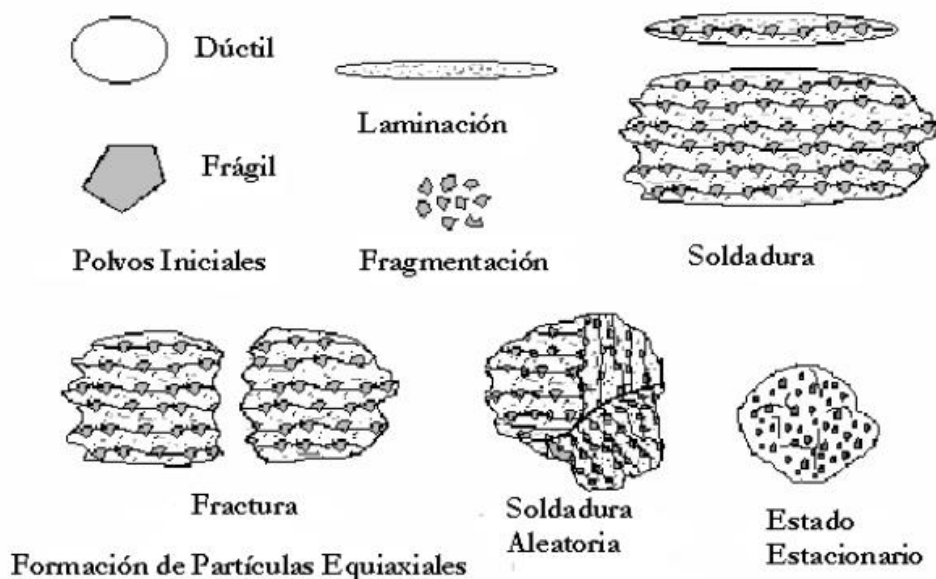


Figura 1.34 Etapas de la molienda de materiales dúctil-frágil<sup>119</sup>

En la siguiente imagen (Figura 1.35) se muestra el resultado de una molienda de materiales dúctil-frágil, donde las partículas fragmentadas del material frágil son embebidas por la matriz dúctil formando lo que se conoce como una microestructura *core-rim*, común en los cermets.

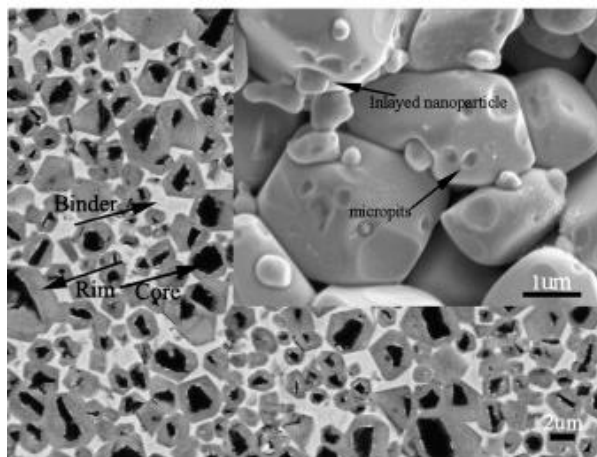


Figura 1.35 Microestructura de un cermet base TiC obtenido por molienda de materiales dúctil-frágil<sup>120</sup>

- **Frágil-frágil**

En este modo de molienda es difícil que se produzca la aleación, debido a que con esta combinación de materiales predomina de forma mayoritaria la fractura y afinamiento de estos. Sin embargo, cuando se obtienen tamaños de partícula mínimos pueden llegar a comportarse



como material dúctil. En ese caso, el componente menos frágil envolvería al componente con mayor fragilidad.



## ***CAPÍTULO 2***

# **MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS**

---



## 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La fabricación de herramientas de corte comúnmente se ha llevado a cabo con carburos cementados o metal duro, WC-Co. Pero debido a su toxicidad y al alto coste del cobalto<sup>121</sup> hay un interés por buscar alternativas. Actualmente, para algunas aplicaciones se utilizan los cermets de base TiC o TiCN<sup>122</sup>.

Los cermets base Ti(C,N) ofrecen unas cualidades óptimas, mejores que los cermets base TiC, para operaciones de corte y acabado debido a su alta dureza, resistencia a alta temperaturas, a la oxidación y al desgaste, además de estabilidad química frente al choque térmico debido a su conductividad térmica<sup>3</sup>.

No obstante, la matriz metálica de estos cermets generalmente es de Ni y/o Co, por lo que sigue presente el problema de la toxicidad y de los altos precios en el mercado. Por lo tanto, algunos investigadores están probando a sustituir estos materiales por matrices de Fe, material del mismo grupo químico que el Co y Ni, con propiedades similares, pero sin el problema de la toxicidad, que tiene el cobalto, y precios mucho más bajos debido a su abundancia<sup>123</sup>.

Estas matrices presentan problemas durante la etapa de sinterización debido a la baja mojabilidad del hierro sobre las partículas de TiCN, lo que da como resultado una mala unión entre la matriz y el refuerzo, y al alto poder reactivo del hierro, que tiene como consecuencia la formación de óxidos superficiales. Por consiguiente, para evitar estos problemas se emplean materiales aleados como el acero rápido M2 que contiene C, Cr, Mo, V, Co y W<sup>124</sup>; componentes que mejoran la resistencia a la oxidación y al desgaste, la mojabilidad y la dureza. Sin embargo, es necesario afinar la microestructura del cermet, para lo que se propone el uso de técnicas de molienda mecánica. Estudios previos mostraron que el uso de estas técnicas permite el afino microestructural pero esto no se refleja en una mejora de las propiedades debido a la reducción del contenido de carbono como resultado de la reacción con el oxígeno presente durante el proceso.

El presente estudio tiene como objetivo afinar la microestructura de cermets Fe-Ti(C,N) manteniendo buenas propiedades mecánicas mediante el control del contenido de carbono. Para ello se utiliza la técnica de la molienda mecánica de alta energía estudiando diferentes



parámetros del proceso como el tiempo y la manera de introducir el carbono. Como objetivos parciales se plantean:

- La obtención de microestructuras más finas y homogéneas, que tengan buena dispersión del refuerzo cerámico.
- La mejora de las etapas de compactación y sinterización con el fin de obtener piezas de mayor densidad, evitando las porosidades.
- Evitar la descarburación del polvo y del material sinterizado final.
- Obtener materiales con buenas propiedades mecánicas.



# ***CAPÍTULO 3***

## **MATERIALES Y METODOLOGÍA**

---



### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

#### 3.1. MATERIALES

Este proyecto se ha realizado a partir de técnicas pulvimetalúrgicas utilizando una combinación de materias primas, acero rápido M2 como matriz metálica y TiCN como refuerzo cerámico, con una adición de carbono en modo grafito. En consecuencia, tiene lugar una mezcla del tipo dúctil-frágil.

Se trata de polvos comerciales. En el caso del acero rápido M2 el polvo es prealeado, mientras que TiCN se presenta en forma de compuesto.

El material que se ha fabricado tiene la siguiente composición:

$$50\% \text{ volumen TiCN} + 50\% \text{ volumen (M2 + } x\% \text{ en peso C)}$$

Donde x es el porcentaje en peso del carbono que variará en función de la mezcla realizada.

- **Carbonitruro de titanio (TiCN)**

Es un polvo compuesto cuya morfología es angular, bastante heterogénea. En este caso se emplea como refuerzo cerámico.

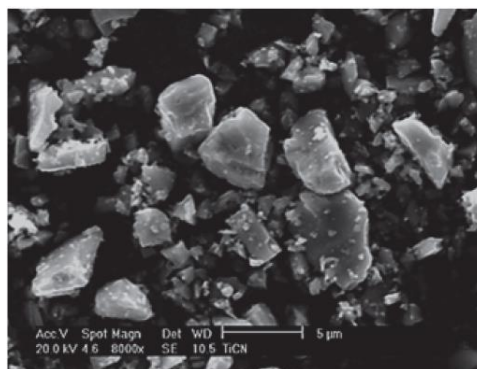


Figura 3.1 Morfología de las partículas de polvo de TiCN

A continuación, se expone composición del TiCN:

Tabla 3.1 Composición del polvo TiCN

Elemento	%C <sub>total</sub>	%C <sub>libre</sub>	%N	%O
TiCN	9.5-10.5	Máx. 0.005	10.5-11.5	Máx. 0.005

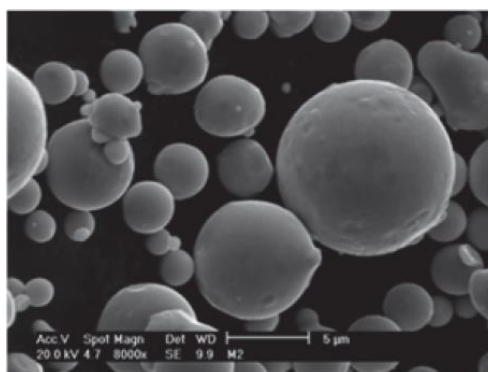
Asimismo, se presentan las características del material facilitadas por el fabricante (H.C.Starck) y las halladas experimentalmente en el laboratorio:

**Tabla 3.2 Características del polvo de TiCN**

Datos	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
Fabricante	D50=3.71	5.03
Experimentales	D50=4.6	5.12

- **Acero rápido M2**

Es un polvo prealeado obtenido por atomización en gas, de ahí que presente una morfología esférica.



**Figura 3.2 Morfología partículas de acero M2**

En esta investigación este polvo es empleado como matriz metálica.

La composición de este acero se muestra en la tabla:

**Tabla 3.3 Composición del polvo comercial acero rápido M2**

Elemento	%C	%Cr	%W	%Mo	%Co
Acero rápido M2	0.85	4.1	6.2	4.8	1.8

Además, en la siguiente tabla se muestran las características del material aportadas por el fabricante (Osprey), así como las características obtenidas experimentalmente:

**Tabla 3.4 Características del polvo de acero rápido M2**

Datos	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
Fabricante	D90<16.0	8.58
Experimentales	D90=15.8 D50=8.1	8.09



- **Carbono**

El carbono con el que se ha adicionado la mezcla se presenta en forma de grafito. Este aporte es consecuencia de las pérdidas de C que se producen durante la etapa de la molienda. Con ello se pretende mejorar la compactación, debido a que actúa como lubricante, y la sinterabilidad de la muestra, así como aportar resistencia a la matriz<sup>60</sup>.

Las características facilitadas por el fabricante (ISTAM) son las siguientes:

**Tabla 3.5 Características del grafito**

Datos	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
Fabricante	D50=18	2.24

## 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso experimental que se ha llevado a cabo tiene como principales etapas la mezcla del polvo mediante una molienda mecánica, la compactación y la sinterización. De manera que en cada una de las etapas se caracteriza la muestra del material.

### 3.2.1. ESQUEMA DEL PROCESO EXPERIMENTAL

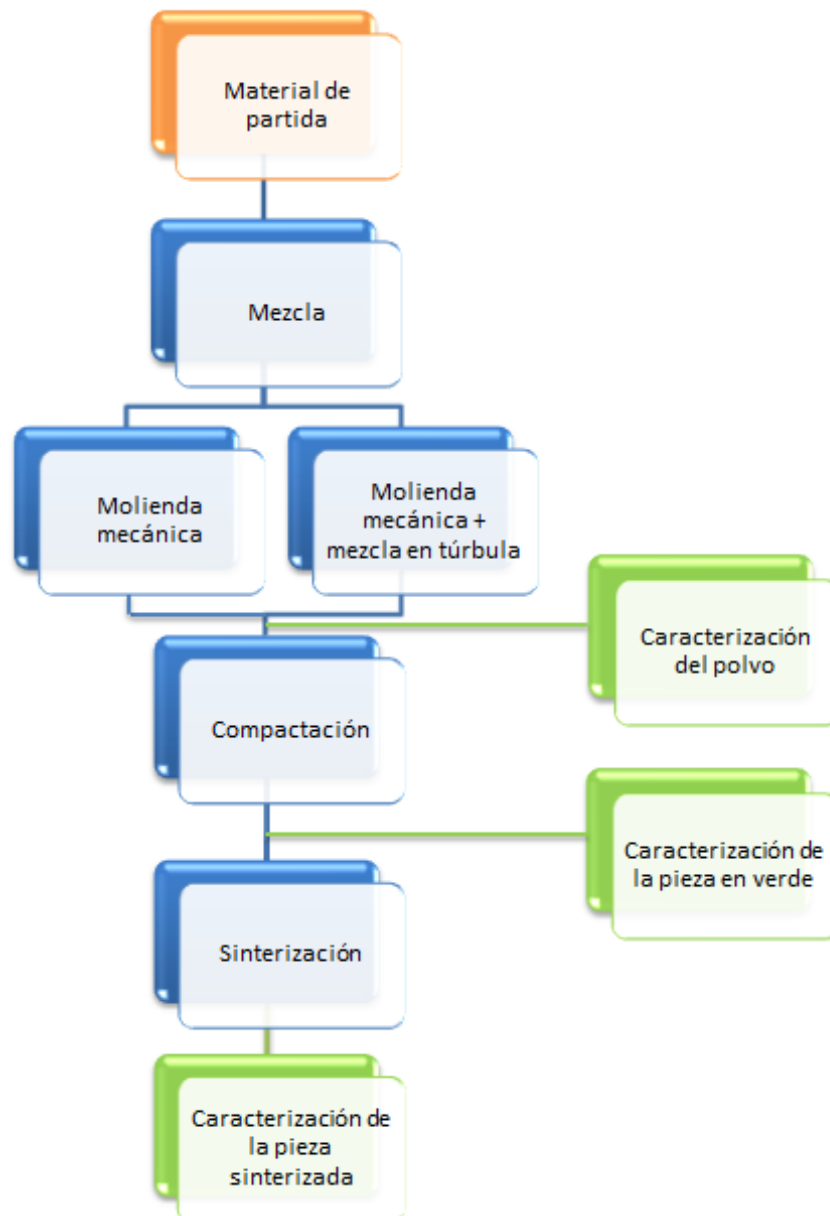


Figura 3.3 Esquema del proceso experimental



### 3.2.2. MEZCLA

La mezcla de polvos que se va a utilizar para compactar y sinterizar se ha obtenido mediante una molienda mecánica, en ocasiones con una molienda convencional posterior. Después se ha llevado a cabo un proceso de secado debido a que las moliendas se realizan en húmedo, contienen etanol y PEG disuelto.

Las mezclas realizadas durante el estudio han sido las siguientes:

**Tabla 3.6 Composición de las mezclas**

	Mezcla	Molino	Tiempo	Velocidad	Ratio bolas	TiCN	M2+X	X=%C	PEG
Serie C2	C2-6	Planetario	6h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	2% en peso	2% en peso
	C2-12	Planetario	12h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	2% en peso	2% en peso
	C2-24 <sup>i</sup>	Planetario	24h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	2% en peso	2% en peso
Serie C0	C0-6	Planetario	6h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	0% en peso	2% en peso
	C0-12	Planetario	12h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	0% en peso	2% en peso
	C0-24	Planetario	24h	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	0% en peso	2% en peso
Serie C1	C1-6	Planetario + Mezcladora agit. Túbula	6h + 15min	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	1% en peso <sup>ii</sup>	2% en peso
	C1-12	Planetario + Mezcladora agit. Túbula	12h + 15min	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	1% en peso <sup>ii</sup>	2% en peso
	C1-24	Planetario + Mezcladora agit. Túbula	24h + 15min	200rpm	10:1	50% vol.	50% vol.	1% en peso <sup>ii</sup>	2% en peso

A continuación, se detallan todos los parámetros de esta etapa:

#### 1) Molienda empleada

Para la obtención de todas las mezclas se ha realizado una molienda mecánica en un molino planetario de un único cuerpo como el de la siguiente figura:

<sup>i</sup> La molienda de 24h con adición de 2% en peso de carbono (C2-24) fue altamente energética, los polvos quedaron parcialmente soldados a las bolas de molienda, oxidándose rápidamente al extraerlos.

<sup>ii</sup> El 1% en peso de C ha sido añadido en la molienda convencional de 15 minutos en la mezcladora agitadora Túbula, posteriormente a la molienda mecánica



**Figura 3.4 Molino planetario**

Se han realizado un total de seis mezclas. En ningún caso el conjunto de bolas y mezcla ha superado el 50% del volumen total de la vasija<sup>88</sup>.

En las primeras tres mezclas se ha llenado la vasija con una mezcla de M2, TiCN, C (grafito) y PEG disuelto en etanol junto con bolas de acero inoxidable. Sin embargo, en las tres siguientes se ha realizado una molienda mecánica sin adición de carbono, es decir, la vasija contenía M2, TiCN y PEG disuelto en etanol junto con las bolas. Una vez finalizado este proceso, se han secado las muestras, se han adicionado con carbono en forma de grafito y se las ha sometido a una molienda convencional, menos energética que la mecánica, de 15 minutos en una mezcladora agitadora Túrbula.



**Figura 3.5 Mezcladora Túrbula**

Estas moliendas convencionales con adición de grafito han surgido para intentar minimizar las pérdidas de carbono que se producen durante la molienda mecánica, ya que al ser tan energética produce cambios en la composición. En muchos casos tiene lugar una descarburización.

## **2) Velocidad de molienda**

Como se ha comentado anteriormente, la velocidad de molienda y el tiempo de molienda son los parámetros más influyentes en las propiedades del material, entonces es imprescindible fijarlos adecuadamente.



Analizando los resultados de estudios anteriores<sup>125,126</sup> se ha determinado que la velocidad óptima de molienda para estos compuestos es de 200rpm, por lo que todas las moliendas se han realizado a esta velocidad.

### **3) Tiempo de molienda**

El objetivo de estas moliendas es obtener un equilibrio entre los procesos de soldadura y fractura de las partículas, sin que el tiempo de molienda se alargue excesivamente ya que supondría la contaminación de los polvos. Por consiguiente, los tiempos de la molienda mecánica se han fijado en 6h, 12h y 24h, empleando 30 minutos de descanso por cada 30 minutos de molienda para evitar el sobrecalentamiento de la vasija, que podría provocar la contaminación de la muestra.

### **4) Ratio bolas-polvo**

El ratio bolas-polvo empleado es 10:1 puesto que es el común en las moliendas de cermets.

### **5) Atmósfera de molienda**

La atmósfera de molienda es de argón. Una vez llenada la vasija con la mezcla, se cierra y se libera el aire que contiene a la vez que se le suministra argón.

### **6) Agente de control de proceso (PCA)**

Se ha utilizado como PCA polietilenglicol (PEG).

Se trata de un polímero de tipo poliéter con alto grado de solubilidad, que se representa como  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ .

En este estudio se utiliza como agente de control de proceso, para ayudar a homogeneizar la mezcla. Lo que se pretende con la incorporación de este PCA es conseguir un equilibrio entre la soldadura y la fractura para así obtener una buena aleación.

El PEG empleado tiene un peso molecular de 2000g/mol. Si lo comparamos con otros aglutinantes, tiene un peso molecular bajo, lo cual facilita su eliminación. Además la cantidad empleada es muy pequeña, tan sólo del 2% en peso, y es disuelto en etanol para así facilitar su actividad durante la molienda. Finalmente, se descompone sin contaminar la muestra.

La idea de incorporar este agente ha surgido gracias a numerosas investigaciones llevadas a cabo por varios grupos de científicos chinos, que han incorporado PEG a la fabricación de cermets con éxito<sup>127,128</sup>.

### 3.2.3. SECADO

Al tratarse de una molienda húmeda debido a la adición de PCA disuelto en etanol, generalmente al finalizar este proceso la mezcla queda humedecida por lo que es necesario secarla para obtener el polvo. Entonces se somete a las mezclas al vacío, secándolas de tal manera, y reteniéndolas en un filtro.

Es importante que durante esta etapa el polvo no adquiera mucha temperatura ya que puede llegar a oxidarse.

### 3.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

Durante la molienda los polvos experimentan cambios importantes que influirán en las propiedades del material final, por tanto, es necesario caracterizar los polvos y ver qué ha pasado durante esta etapa.

Se realiza un estudio de su composición, contenido de oxígeno y carbono, morfología, microestructura y tamaño de partícula. Para obtener todos estos resultados se realizan los siguientes ensayos:

- **Análisis del tamaño de partícula**

Para analizar el tamaño de partícula de todos los polvos se ha utilizado el analizador Mastersizer 2000 junto con la unidad de dispersión Hydro2000SM, que realiza las medidas en húmedo, en este caso con agua como medio dispersante. Ambos aparatos están fabricados por Malvern Instrument.

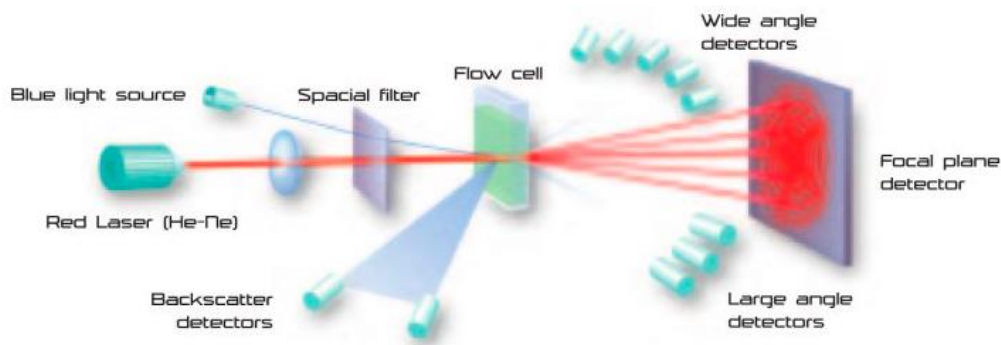


**Figura 3.6 a) Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000. b) Unidad de dispersión Hydro2000SM**



La medición del tamaño de partícula se realiza mediante la técnica de difracción láser. Se emite un haz de luz láser sobre una celda de medición que contiene partículas dispersas, que han sido conducidas hasta aquí desde la unidad de dispersión. Estas partículas hacen que el haz sea difractado sobre un plano y con la ayuda de múltiples detectores, que recogen la luz con su intensidad y ángulos característicos, se crea un patrón de dispersión.

Como se trata de una medición en medio húmedo, en el Hydro2000SM se aplica energía en forma de agitación para mejorar la dispersión de las partículas suspendidas en el agua.



**Figura 3.7 Sistema de medición del tamaño de partícula<sup>129</sup>**

Los resultados son interpretados por un programa informático que facilita la distribución del tamaño de partícula.

- **Análisis químico**

Este estudio consiste en analizar el contenido de carbono y oxígeno de los polvos. Se lleva a cabo gracias a dos equipos LECO.

Es importante el análisis de estos contenidos puesto que durante el proceso de molienda pueden haber surgido cambios en la composición de los polvos, pueden haber experimentado tanto descarburización como oxidación.

Se procede al análisis del contenido de oxígeno con el equipo LECO TC-500. En primer lugar, se pesa la muestra, se envuelve en papel de estaño, se introduce en el equipo y se usa un crisol de grafito. Se funde el material en una atmósfera de helio. Durante este proceso la muestra desprende oxígeno que se combina con carbono formando CO gas, el cual cuantifica el equipo mediante un detector infrarrojo.



**Figura 3.8 LECO TC-500, analizador del contenido de oxígeno**

Por otro lado, el análisis del contenido de carbono se lleva a cabo mediante el LECO CS-200. Se pesa la muestra, se introduce en un crisol cerámico y se le añaden dos aceleradores de combustión, el Iron Chip y el Lecocel II. Se pone el crisol en el analizador y se somete al polvo a una fundición en presencia de  $O_2$ , con lo que se desprenden gases de CO y  $CO_2$ , los cuales serán analizados mediante un detector infrarrojo, al igual que en el caso anterior.

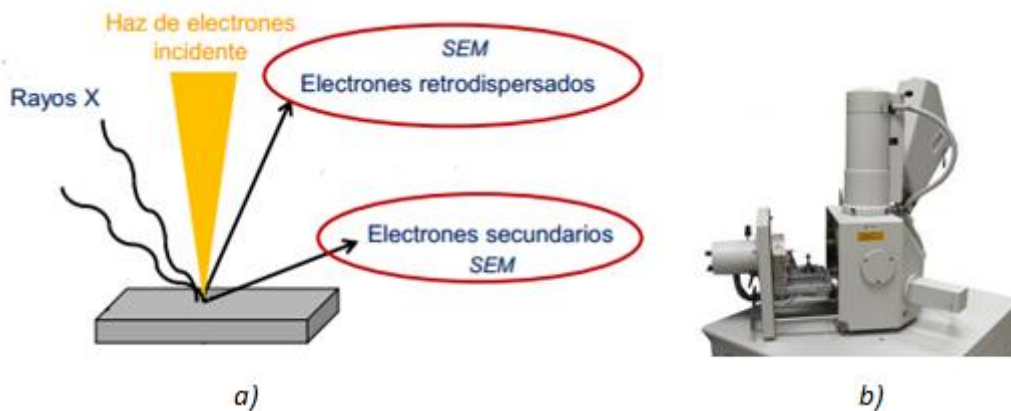


**Figura 3.9 LECO CS-200, analizador del contenido de carbono**

- **Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido, conocida como SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se hace con la ayuda del microscopio Philips XL-30, que contiene un filamento de Wolframio. Viene equipado de un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y tiene electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE) que ayudan a formar la imagen. Los primeros se utilizan para analizar la microestructura, mientras que los segundos proporcionan en detalle la morfología.

Este microscopio obtiene las imágenes a partir de un barrido de la muestra con un haz de electrones que resulta de las interacciones entre la muestra y los electrones liberados que inciden sobre esta, liberando electrones retrodispersados, secundarios y rayos X. Para ayudar a interpretar las imágenes el SEM utiliza diferentes tonalidades de gris en función del peso atómico, aquellos elementos con un menor peso atómico se muestran más brillantes, mientras que los de mayor peso atómico se muestran más oscuros.



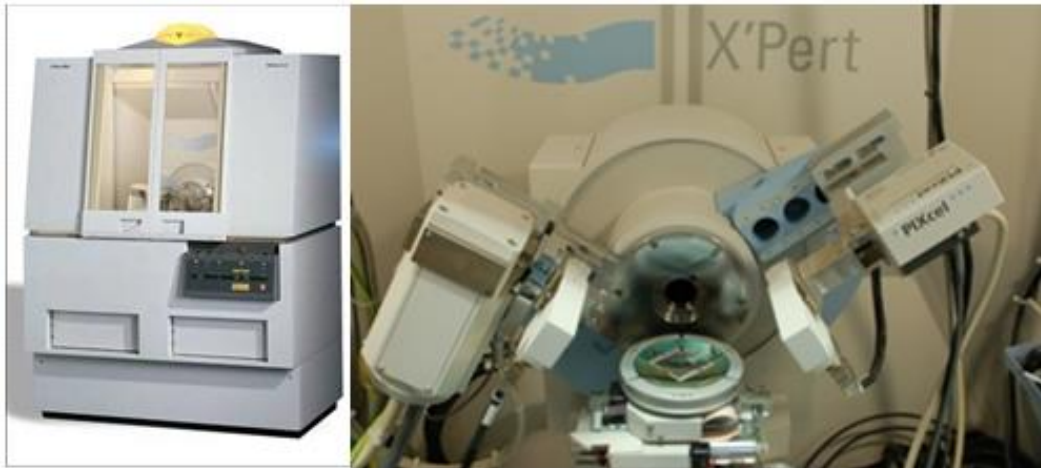
**Figura 3.10 a) Esquema funcionamiento SEM, b) Microscopio electrónico de barrido**

En algunos casos, para analizar muestras de polvo, es necesario prepararlas previamente para que sean capaces de conducir los electrones y dar resultados óptimos. Entonces se embuten los polvos con resina Presi no conductora, se desbastan con la ayuda de lijas, después se pule la superficie con ayuda de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y finalmente se recubren las probetas con Au para mejorar la conductividad.

Este análisis da una idea del estado en el que ha terminado la molienda, muestra la fase en la que está la mezcla dúctil-frágil: afinamiento de las partículas, soldadura o posterior fraccionamiento.

- **Difracción de rayos X**

Esta prueba da respuestas acerca de las fases cristalinas e indirectamente del tamaño de dominio cristalino, de las microdeformaciones del polvo y del parámetro de red. Para obtener toda esta información se utiliza un difractómetro modelo Philips X-Pert que con la ayuda del software HighScore muestra los resultados.



**Figura 3.11 Difractómetro**

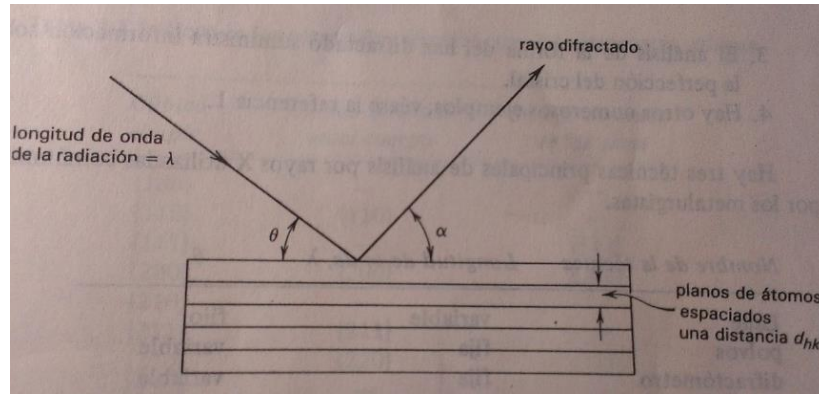
Se utiliza una radiación correspondiente a la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ) producida por un tubo generador de rayos X con un anticátodo de Cu y filamento de Wolframio excitado por una corriente de 40mA. Los barridos que se realizan para ángulos  $2\theta$  están comprendidos entre los ángulos de  $20^\circ$  y  $120^\circ$  y tienen un paso de  $0.04^\circ$ . Se efectúa entre estos ángulos ya que los picos de intensidad característicos de los materiales de las muestras se encuentran dentro de este rango.

Para identificar estos picos de difracción se utilizan unos patrones disponibles, con los cuales se comparan y se obtienen las fases presentes en las muestras.

A partir de los difractogramas obtenidos se puede calcular:

- **Parámetro de red**

La difracción de rayos X consiste en incidir un haz de rayos X sobre un metal produciendo un amplio número de interacciones. Los electrones de los átomos del cristal emiten una radiación electromagnética de longitud  $\lambda$ , igual que el haz incidente, lo cual produce el efecto de difracción. Este fenómeno es conocido como dispersión Thomson<sup>130</sup>.



**Figura 3.12 Esquema del fenómeno de difracción**

Los haces de longitud  $\lambda$  inciden sobre el cristal con un ángulo  $\Theta$ , lo que produce una reflexión desde el cristal con un ángulo  $\alpha$ , que hace que se disperse en todas las direcciones. Este fenómeno debe cumplir la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta$$

**Ecuación 3.1**

Donde  $n$  es el orden de difracción ( $n=1,2,3,\dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d_{hkl}$  es la distancia que separa una familia de planos cristalográficos y  $\Theta$  es el ángulo de difracción.

De la ecuación anterior, en este caso se conocen  $n=1$ ,  $\lambda=1.542 \text{ \AA}$  y  $\Theta$  que tendrá valores de ángulo comprendidos entre  $10^\circ$  y  $60^\circ$ . Por lo tanto, se puede obtener la distancia interplanar  $d_{hkl}$ . A partir de la cual mediante otra relación se obtiene el parámetro de red,  $a$ :

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

**Ecuación 3.2**

#### ▪ **Tamaño de dominio cristalino (TDC) y microdeformaciones ( $\epsilon$ )**

Se obtienen estos parámetros a partir de la anchura de los picos de difracción con la ayuda del método Scherrer:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda_{\alpha 1}}{L \cdot \cos \Theta}$$

**Ecuación 3.3**

Donde  $k$  es el factor de forma con valor 0.9,  $\beta$  es el valor de la anchura a media altura de los picos y  $L$  es el tamaño de dominio cristalino.



Sin embargo, se debe calcular el valor de  $\beta_{muestra}$  a partir del valor de anchura a media altura experimental  $\beta_{experimental}$  y la anchura instrumental  $\beta_{instrumental}$  debido a errores instrumentales:

$$\beta_{muestra} = \beta_{experimental} - \beta_{instrumental}$$

**Ecuación 3.4**

Conocida  $\beta$  y la intensidad del pico más significativo, el software facilita el TDC y las microdeformaciones  $\epsilon$ .

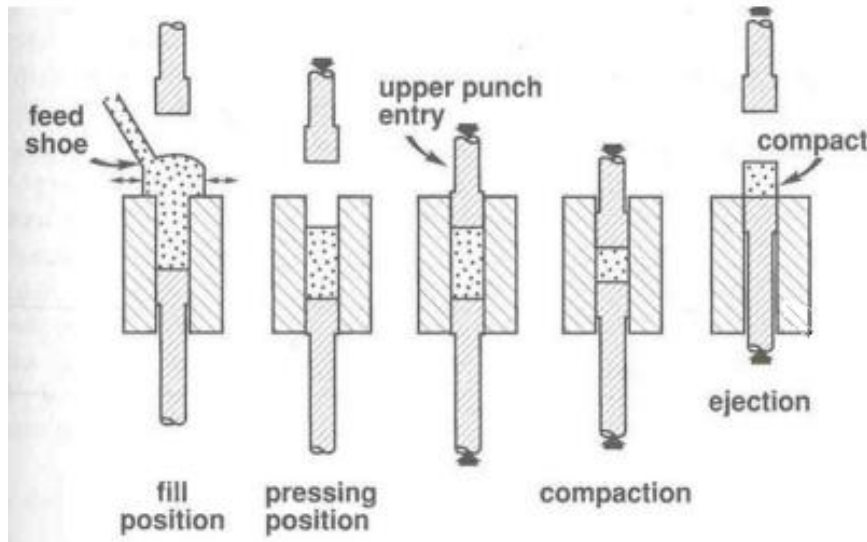
### **3.2.5. COMPACTACIÓN**

La finalidad de la compactación es conseguir piezas con una forma determinada, que tengan alta resistencia y densidad en verde.

En esta etapa influyen el tamaño de las partículas, su distribución y forma. Cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la dificultad de compactarla adecuadamente debido a la alta fricción que presentan. También cuanto mayor sea la dureza de las partículas peor será la compactación.

En este caso se ha empleado una prensa uniaxial de doble efecto con matriz cilíndrica de diámetro 16,16mm. En primer lugar se aplica sobre las paredes polvos de polímero para facilitar la extracción de la pieza una vez compactada. Posteriormente se vierten 3g de mezcla en la matriz y se aplica una carga de 15tns durante 3 segundos, sometiendo así a la muestra a una presión de aproximadamente 700MPa.

A continuación, en la Figura 3.13 se muestran las fases de la compactación.



**Figura 3.13 Etapas de la compactación**

### 3.2.6. CARACTERIZACIÓN DE LA PIEZA EN VERDE

La caracterización de la pieza en verde consiste en la obtención de la densidad en verde de las probetas. Se hace uso de una balanza electrónica para conocer la masa de la pieza y de un calibre, con el que se mide el espesor de la probeta. El diámetro de la pieza coincide con el diámetro de la matriz, 16,16mm.

Por tanto, una vez realizadas estas medidas, se aplica la siguiente relación con el fin de obtener la densidad en verde de cada probeta:

$$\rho_{verde} = masa/volumen = masa/\acute{area} \cdot espesor = masa/\pi \cdot R^2 \cdot e$$

**Ecuación 3.5 Densidad en verde**

Tanto la densidad como la resistencia en verde aumentan con la presión de compactación. Según la forma de las partículas varía la densidad de la probeta, aumenta con partículas irregulares y rugosas y disminuye cuando las partículas son esféricas.

### 3.2.7. SINTERIZACIÓN

Con el proceso de sinterización se pretende llevar a cabo la unión de las partículas de la pieza en verde para conseguir un aumento de la resistencia y de la densidad.

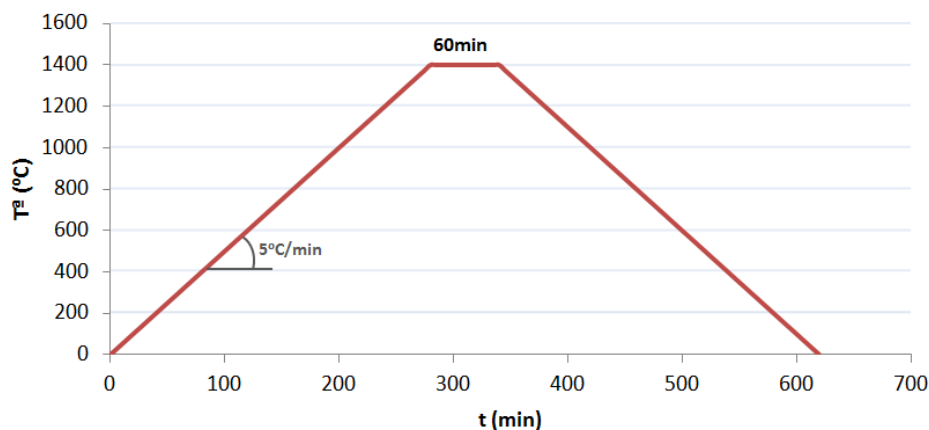
Se introducen las probetas en un horno de atmósfera controlada donde se someten a altas temperaturas, siempre menores que la temperatura de fusión del principal constituyente.



En este caso se realiza una sinterización en fase líquida, por lo que se necesita una buena mojabilidad del material fundido, que realice uniones fuertes y ocupe los huecos disminuyendo la porosidad.

El ciclo de sinterización ha sido seleccionado en base a previas investigaciones<sup>125</sup>, con la ayuda de estudios térmicos realizados a los sistemas matriz-refuerzo. Las variables que caracterizan este ciclo son las siguientes:

- Temperatura: 1400°C
- Tiempo a temperatura constante: 60min
- Velocidad de calentamiento: 5°C/min
- Velocidad de enfriamiento: 5°C/min
- Atmósfera de trabajo: alto vacío



**Figura 3.14 Ciclo de sinterización**

El horno empleado es un horno tubular horizontal de alto vacío Carbolite-Hut 15/50/450 ( $p < 10^{-4}$  mbar).

Es importante destacar que en los hornos de vacío no siempre se elimina todo el oxígeno presente, por lo que las muestras pueden sufrir una descarburización.





**Figura 3.15 Horno tubular horizontal de alto vacío**

### **3.2.8. CARACTERIZACIÓN DE LA PIEZA SINTERIZADA**

Esta caracterización proporciona las propiedades de la pieza final. Para poder obtener estos resultados se deben preparar las piezas sinterizadas:

- 1) Se cortan las piezas. Una mitad se utilizará para la embutición Esta operación se realiza gracias a la cortadora PRESI Mecatone T-201-A con un disco de diamante.



**Figura 3.16 Cortadora**

- 2) A continuación, se embute una de las mitades para facilitar el manejo y así poder analizar su sección transversal. Se coloca la pieza en la embutidora STRUERS Labopress-3 y se cubre con resina conductora sometiendo todo a un ciclo de calentamiento.
- 3) Se realiza el desbastado de la pieza embutida con la ayuda de la lijadora GRINDER-POLISHER a 500rpm usando lijas de granulometrías distintas, comenzando con lijas de SiC de 180, continuando con lijas de 320, 400 y 600 y finalizando con lijas de 1000.
- 4) Se comprueba mediante un microscopio óptico que no queden irregularidades superficiales en las probetas. En caso de existir irregularidades se debe continuar desbastando la pieza hasta que se eliminen todas ellas.



- 5) Finalmente se pulen las piezas con la pulidora STRUERS Dap a 250rpm con dispersiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1 y 0.3  $\mu\text{m}$ . Y se comprueba con el microscopio de nuevo que se tiene una superficie totalmente lisa.
- 6) Con las otras piezas se mide la densidad y se realizan los análisis de contenido de carbono y oxígeno.

Entonces, se caracterizan las piezas sinterizadas:

- **Análisis químico**
- **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**
- **Difracción de rayos X**

Estos tres análisis se realizan de igual manera que los del polvo. Para realizar el análisis químico se utilizan los trozos restantes de la pieza, tras este análisis quedan inutilizables, y para el SEM y la difracción de rayos X se utilizan las probetas embutidas.

Sin embargo, existen dos estudios que difieren de los anteriores:

- **Densidad de la pieza sinterizada**

Mediante la sinterización se produce la contracción de la pieza debido a que aumenta la cohesión de las partículas, disminuye la porosidad y aumenta la resistencia de la pieza así como la densidad. Entonces se debe hallar de nuevo la densidad ya que cambia respecto a la densidad en verde.

La densidad relativa de las probetas se obtendrá a partir de la relación entre la densidad experimental y la teórica:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{experimental}}{\rho_{teórica}} \cdot 100$$

**Ecuación 3.6 Densidad relativa**

Obteniéndose la densidad teórica con la siguiente ecuación:

$$\rho_{teórica} = \frac{100}{\sum_i^n \frac{\% \text{ en peso}_i}{\rho_i}}$$

**Ecuación 3.7 Densidad teórica**

Siendo  $i$  cada componente inicial de la muestra. En este estudio los porcentajes en peso a tener en cuenta son de M2, TiCN y C.

En cuanto a la densidad experimental de la pieza sinterizada, se puede hallar por dos métodos:

#### - Densidad de Arquímedes

Se basa el principio de Arquímedes<sup>131</sup>

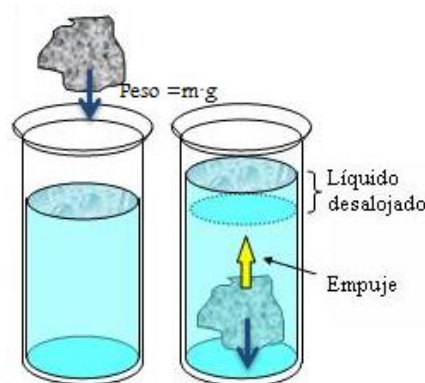
*“Todo cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido experimenta una fuerza ascendente o empuje igual al peso del fluido desalojado”*

Con lo que se obtiene la relación:

$$E = \rho \cdot V_d \cdot g$$

**Ecuación 3.8**

Siendo E el empuje o peso del fluido desalojado,  $\rho$  la densidad del fluido,  $V_d$  el volumen del fluido desalojado y g la aceleración de la gravedad.



**Figura 3.17 Esquema del principio de Arquímedes**

Para hallar la densidad por este método se debe pesar la probeta (peso sin laca) y recubrir con laca con la finalidad de sellar la porosidad superficial o abierta. Después se pesa de nuevo la probeta (peso con laca) una vez recubierta de laca y se sumerge en un recipiente con agua donde se vuelve a pesar (peso sumergido). En este proceso se obtienen tres valores de peso, los cuales se introducen en la ecuación basada en el principio de Arquímedes y se halla así la densidad<sup>132</sup>.

$$\rho = \frac{\text{peso}_{\text{sin laca}}}{\left( \frac{\text{peso}_{\text{con laca}} - \text{peso}_{\text{sumergido}}}{0.977} \right) - \left( \frac{\text{peso}_{\text{con laca}} - \text{peso}_{\text{sin laca}}}{\rho_{\text{laca}}} \right)}$$

**Ecuación 3.9 Densidad Arquímedes**

Siendo la densidad de la laca que se ha empleado igual a  $1.1\text{g/cm}^3$ .

Además con la densidad de Arquímedes  $\rho$  se puede calcular la porosidad total  $P_t$  de la pieza, tal y como muestra la Ecuación 3.10. Esta se define como el volumen total que ocupan los huecos internos (porosidad cerrada) y los huecos externos, que son poros accesibles comunicados entre sí y con el exterior (porosidad abierta).

$$P_{total} = P_{cerrada} + P_{abierta} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{teórica}}\right)$$

**Ecuación 3.10 Porosidad total**

- **Picnómetro de Helio**

Es un densímetro digital que se caracteriza por su alta precisión. Es capaz de determinar el volumen que ocupa la pieza a partir de la presión a la que es sometido el gas, basándose en la ley de Boyle y el principio de desplazamiento de Arquímedes. Finalmente obtiene la densidad de la pieza aplicando la ley de los gases ideales.

En este estudio se emplea el picnómetro Accupyc 1330, el cual hay que calibrar previamente sin tapa con una bola.

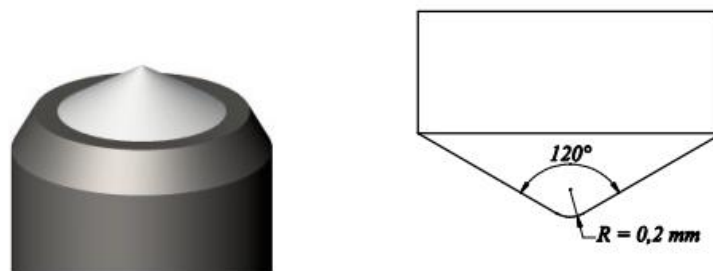


**Figura 3.18 Picnómetro**

- **Dureza**

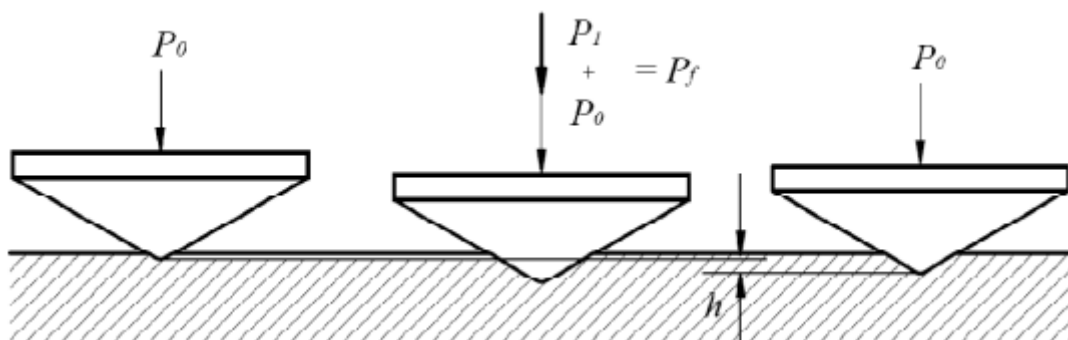
La dureza es la resistencia que opone un material a ser rayado o penetrado por otro, es decir, a sufrir cualquier tipo de deformación. Se mide mediante un durómetro.

La escala que se ha utilizado en esta investigación para medir la dureza de las muestras es la Rockwell. Se debe seleccionar la escala en función del material a analizar. En nuestro caso, al tratarse de cermets se ha escogido la escala A, que es la indicada para carburos cementados y metales duros. Esta escala hace uso de un indentador de cono diamante y aplica sobre la probeta una carga de 60kgf.



**Figura 3.19** Indentador cónico de dureza Rockwell

Para determinar la dureza Rockwell ha de tenerse en cuenta que la probeta es sometida a una carga  $P_f$ , que es la suma de una carga previa  $P_0$ , que permanecerá constante hasta finalizar la medición, y la carga principal  $P_1$ , que será la que aumente la profundidad de penetración. Una vez retirada la carga principal, se producirá una recuperación elástica del material y permanecerá una huella de profundidad  $h$  (Figura 3.20)<sup>133</sup>.



**Figura 3.20** Esquema de medición de dureza Rockwell

La profundidad  $h$  de la huella determinará el número de dureza Rockwell HR mediante la siguiente relación para conos de diamantes:



$$HR = 100 - \frac{h}{0.002}$$

**Ecuación 3.11 Relación de dureza Rockwell para conos de diamante**

El durómetro empleado proporcionaba directamente el valor HRA.



## ***CAPÍTULO 4***

# **ANÁLISIS Y RESULTADOS**

---



## 4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Este apartado se realiza gracias a ensayos experimentales llevados a cabo en los laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid siguiendo los procedimientos y usando la tecnología descrita en el capítulo de Materiales y Metodología.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS TRAS LA MOLIENDA

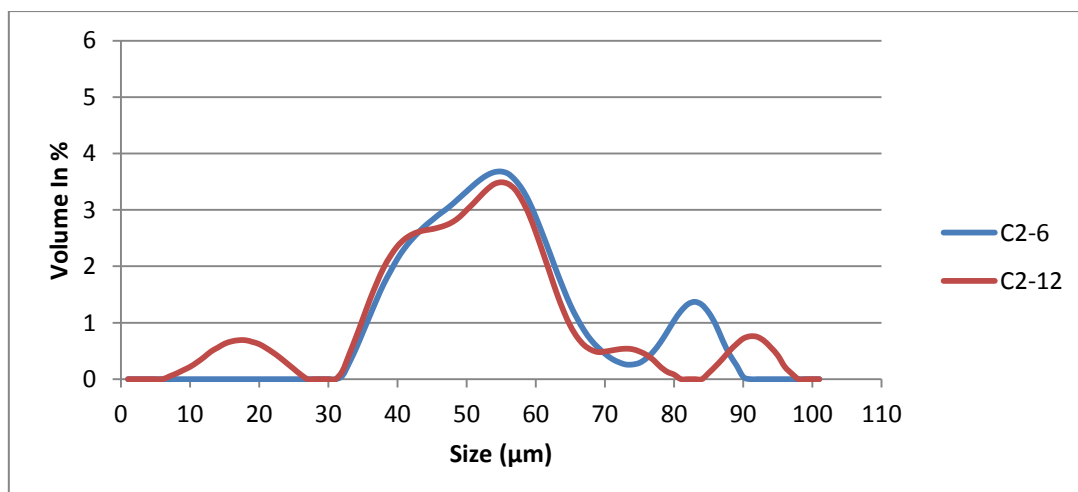
En primer lugar, se estudian los resultados de los polvos obtenidos tras las diversas moliendas mecánicas.

#### 4.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Este estudio refleja el tamaño de partícula del polvo tras la molienda, lo cual facilita un indicativo de los procesos que han sufrido los polvos durante esta etapa, si solamente se han fragmentado y laminado, o si se han soldado y/o fracturado.

- **Adición previa del carbono a la molienda mecánica (Serie C2)**

La Figura 4.1 muestra la distribución del tamaño de partícula para las muestras con adición del 2% en peso de carbono durante la molienda de 6h (C2-6) y 12h (C2-12).



**Figura 4.1 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas 2% en peso de C de 6h (C2-6) y 12h (C2-12)**

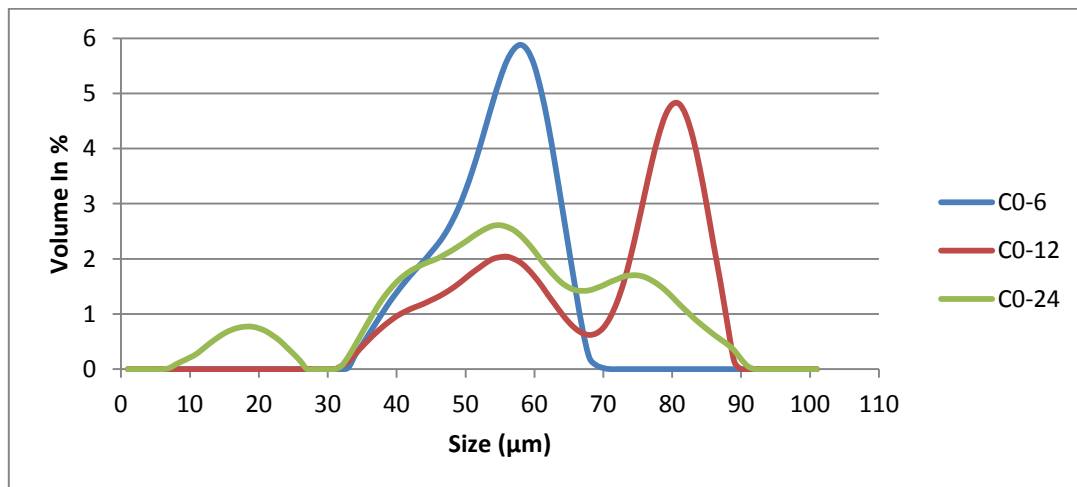
Ambas moliendas muestran una cuantiosa cantidad de partículas de 55  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Cabe recordar los tamaños de partícula de los polvos de partida reflejados en el capítulo 3.1 MATERIALES. El TiCN tiene un tamaño medio de partículas de 4.6  $\mu\text{m}$ , mientras que el tamaño medio de partículas del M2 es 16  $\mu\text{m}$  y del C es 18  $\mu\text{m}$ .

Por tanto, estamos ante la formación de un aglomerado de partículas dúctiles-frágiles, es decir, queda presente la etapa de soldadura tanto en la molienda de 6h como en la de 12h.

Sin embargo, en la molienda de 12h aparece una significativa cantidad de partículas menores a la media establecida anteriormente, de alrededor 15  $\mu\text{m}$ , que en la molienda de 6h no existen. Estas son partículas que han comenzado la posterior etapa de fractura, por lo que presentan menores tamaños que las soldadas previamente.

- **Adición del carbono después de la molienda mecánica (Serie C1)**

En este caso, se pueden comparar los tamaños de partícula obtenidos durante la molienda mecánica sin adición de carbono y los obtenidos durante la posterior molienda convencional de 15 minutos en la que se ha añadido el 1% en peso de carbono.



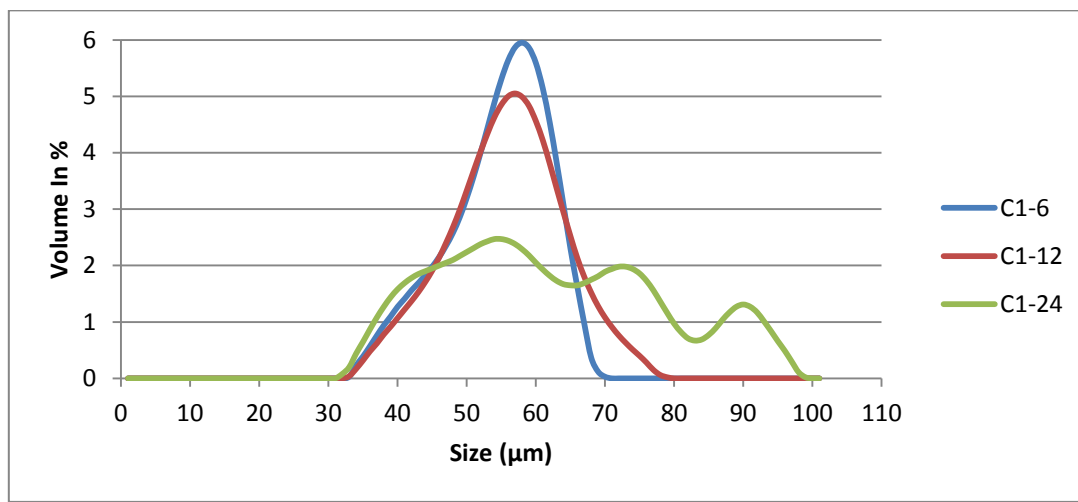
**Figura 4.2 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas 0% en peso C de 6h (C0-6), 12h (C0-12) y 24h (C0-24)**

En la Figura 4.2 se muestran las distribuciones de tamaño para las moliendas de 6h, 12h y 24h sin adición de carbono. Se observan gran cantidad de partículas de entre 32 y 90  $\mu\text{m}$ , es decir, igualmente se obtienen gran cantidad de partículas soldadas durante este proceso.

Durante la molienda de 6h (C0-6) se observa una media de partículas de 58  $\mu\text{m}$ . Pero en la molienda de 12h (C0-12) continúan las uniones soldadas, llegando a aparecer diversas partículas que alcanzan tamaños de 81  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, al continuar la molienda, en la de 24h

(C0-24), disminuye el volumen de todas estas uniones y se advierte la aparición de un incremento de partículas de entre 7 y 26  $\mu\text{m}$ , que hacen patente una vez más la etapa de fractura posterior a la soldadura en las mezclas de materiales dúctil-frágil.

A continuación, en la Figura 4.3 se presentan las moliendas con la posterior adición de carbono en Túrbula. Igualmente destaca la etapa de soldadura durante estas tres moliendas, debido a los tamaños de partícula que comprenden valores entre 33  $\mu\text{m}$  hasta alcanzar en ocasiones tamaños de 97  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.3 Evolución del tamaño de partícula de las moliendas de 6h (C1-6), 12h (C1-12) y 24h (C1-24) con adición posterior del 1% en peso de C en Túrbula.**

La adición de C en la molienda de 6h (C1-6) apenas muestra cambios en la granulometría respecto a la molienda mecánica sin adición de este elemento (C0-6), únicamente se incrementa el volumen de partículas de aproximadamente 58  $\mu\text{m}$ . Esto hace suponer que el carbono se combina con las partículas ya soldadas de TiCN y M2, ya que además no aparecen partículas sueltas de C, cuyo tamaño sería aproximadamente de 18  $\mu\text{m}$ .

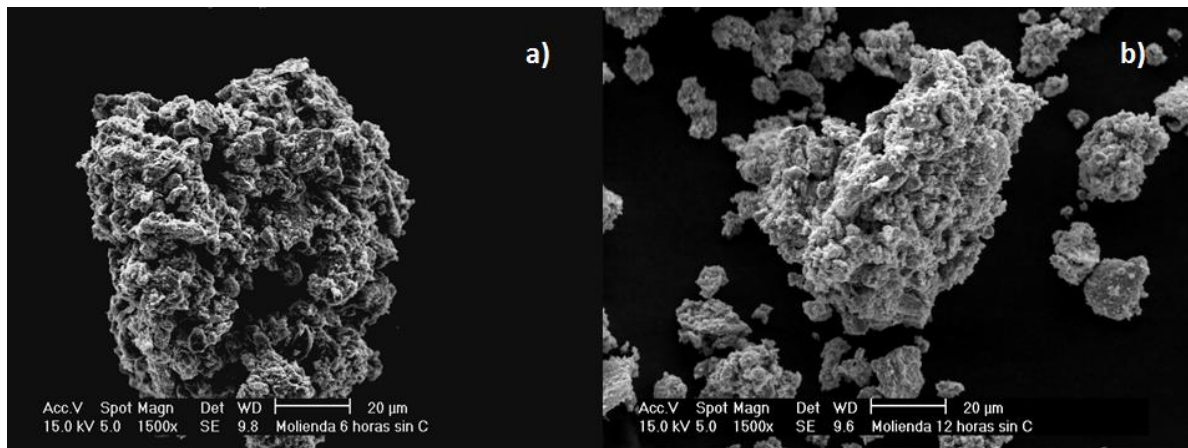
Por otro lado, la adición de carbono en la molienda de 12h (C1-12) supone una disminución del tamaño de partícula de los aglomerados formados durante la molienda mecánica. Las numerosas partículas de 80  $\mu\text{m}$  que aparecían anteriormente se fracturan y se combinan a su vez con el C añadido, disminuyendo su tamaño en 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

En cuanto a la adición de C en la muestra de 24h (C1-24), se observa una distribución de tamaño más amplia que las de moliendas más cortas, entre 30 y 100  $\mu\text{m}$ . Cabe destacar la desaparición de partículas de tamaños menores (7-26  $\mu\text{m}$ ) así como la aparición de partículas

de hasta 100  $\mu\text{m}$ , lo cual lleva a la conclusión de que el carbono se suelda durante la molienda convencional en Túbula con las partículas obtenidas en la molienda mecánica (C0-24).

#### 4.1.2. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DE POLVO

La Figura 4.4 muestra la morfología de los polvos tras la molienda sin adición de carbono.

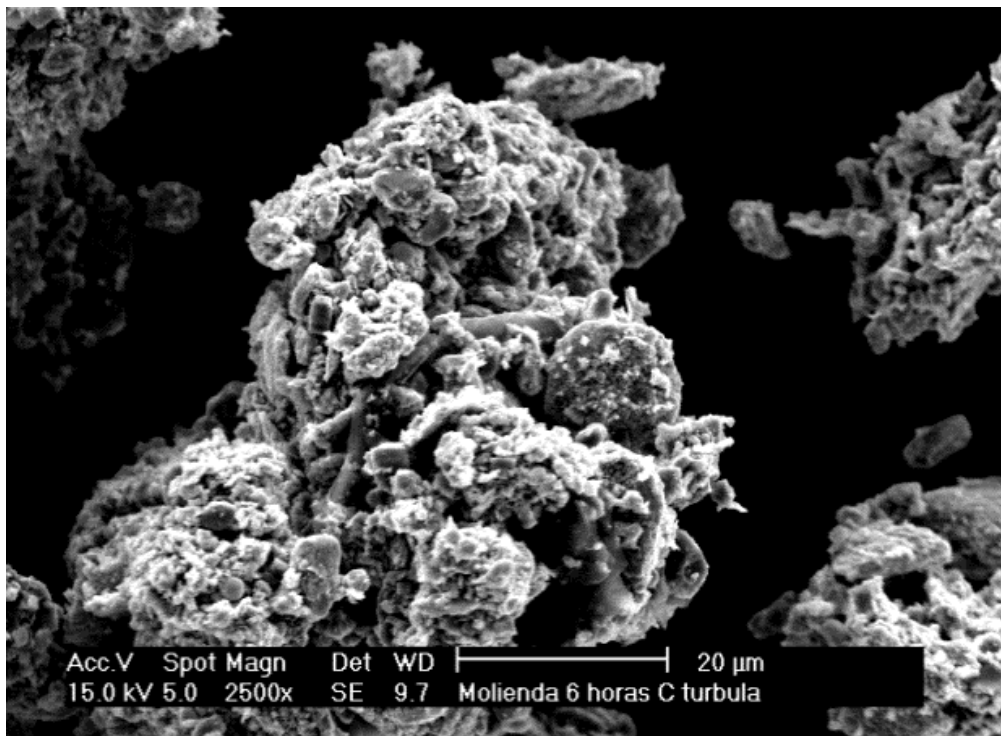


**Figura 4.4** Morfología de los polvos de las muestras (a) C0-6 (molienda de 6h sin adición de C y (b) C0-12 (molienda de 12h sin adición de C)

Se observan los efectos sobre el polvo al finalizar esta etapa, las partículas de M2 han perdido su morfología esférica, se han deformado, y el refuerzo cerámico de TiCN se ha fracturado, además ambos materiales se han soldado.

En la muestra de los polvos C0-6 (a) se aprecia la soldadura de las partículas durante la etapa de molienda. En cambio al continuar la molienda como ocurre en la muestra C0-12 (b), comienzan a aparecer algunas partículas de menor tamaño, que surgirán de la fractura de las partículas soldadas.

A continuación, la Figura 4.5 muestra la morfología del polvo C1-6 obtenido tras una molienda mecánica de 6h y posterior adición del 1% en peso de C en Túbula. Esta imagen muestra claramente el carbono con el que se ha adicionado las muestras anteriores y se observa como este elemento podría estar actuando de aglomerante.

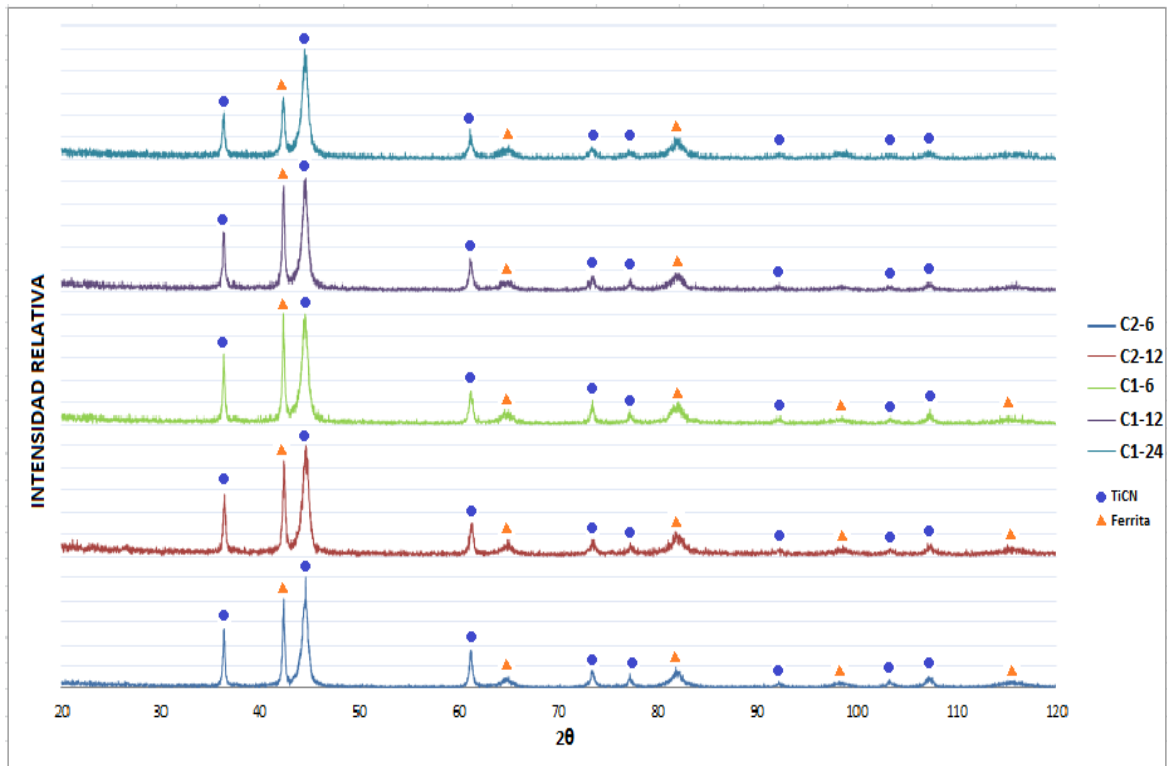


**Figura 4.5** Micrografía SE de los polvos C1-6 (adición del 1% en peso de C en Túrbula a la mezcla C0-6)

#### **4.1.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Este estudio da como resultado difractogramas que indican la presencia de las fases cristalinas de las muestras analizadas. También muestra el tamaño de dominio cristalino y las microdeformaciones de las partículas.

La Figura 4.6 muestra los difractogramas de las muestras de polvos para las moliendas de la serie C1 y C2.



**Figura 4.6 Difractogramas de los polvos de la serie de moliendas C1 y C2, molidos a diferentes velocidades**

En ellos se observan picos correspondientes a dos fases cristalinas presentes en la microestructura: el refuerzo cerámico TiCN y la matriz ferrítica (Fe- $\alpha$ ).

Además se observa como las moliendas de menores tiempos, C1-6 y C2-6, tienen picos de mayor intensidad, es decir, presentan mayor cantidad de las fases TiCN y Fe- $\alpha$ . Mientras que cuando aumentan los tiempos de molienda a 12 y 24h (C1-12, C1-24 y C2-12) los picos disminuyen su intensidad y aumentan su anchura, lo cual indica la progresiva amorfización que sufren los polvos.

En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 se muestran los tamaños de dominio cristalino y las microdeformaciones sufridas por los polvos de las moliendas. A medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye el tamaño de dominio cristalino y aumentan las microdeformaciones. Esto indica que durante las moliendas de mayor duración tiene lugar una mayor deformación en los polvos y una pérdida en la cristalinidad de las partículas.

**Tabla 4.1 Evolución del TDC y las microdeformaciones del refuerzo TiCN para la serie de moliendas C1 y C2 a diferentes tiempos**

TiCN	$\beta$	$2\theta$	TDC (nm)	Microdeformaciones
C2-6	0,28	42,26	473	0,295%
C2-12	0,32	42,3	387	0,343%
C1-6	0,25	42,22	568	0,259%
C1-12	0,29	42,24	448	0,307%
C1-24	0,32	42,21	387	0,344%

**Tabla 4.2 Evolución del TDC y las microdeformaciones de la matriz ferrítica para la serie de moliendas C1 y C2 a diferentes tiempos**

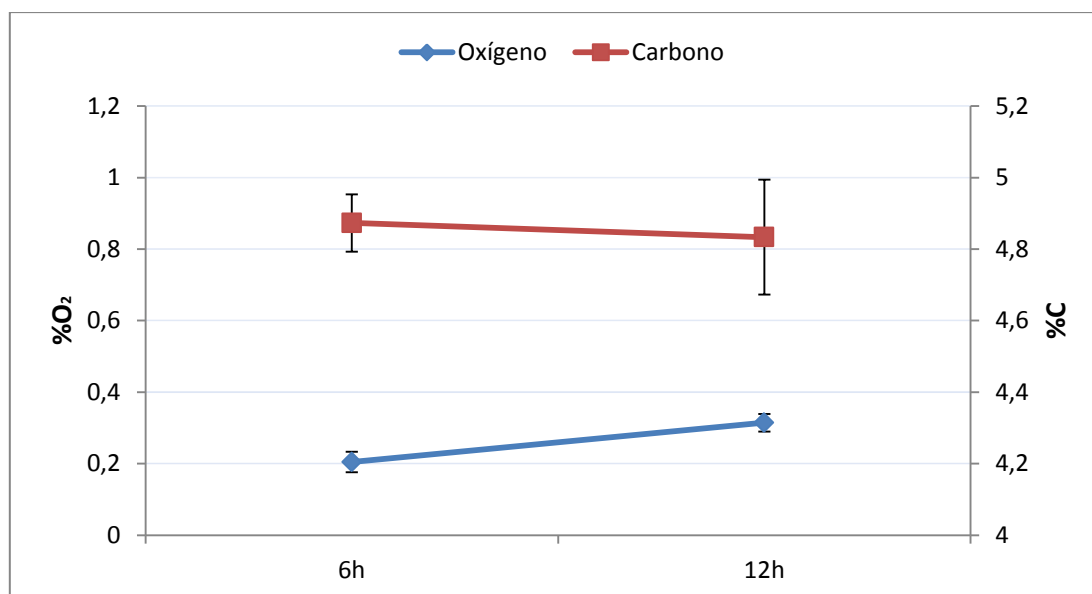
Ferrita	$\beta$	$2\theta$	TDC (nm)	Microdeformaciones
C2-6	0,65	44,58	156	0,684%
C2-12	0,65	44,55	156	0,684%
C1-6	0,71	44,51	141	0,75%
C1-12	0,74	44,48	134	0,782%
C1-24	0,73	44,46	136	0,772%

#### 4.1.4. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO Y OXÍGENO

Se analizan con detalle los contenidos de carbono y de oxígeno, muy influyentes en las propiedades finales de la pieza.

- **Adición previa del carbono a la molienda mecánica (Serie C2)**

La Figura 4.7 muestra el análisis de contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C2 (2% en peso de C añadido en la molienda mecánica) a diferentes tiempos.

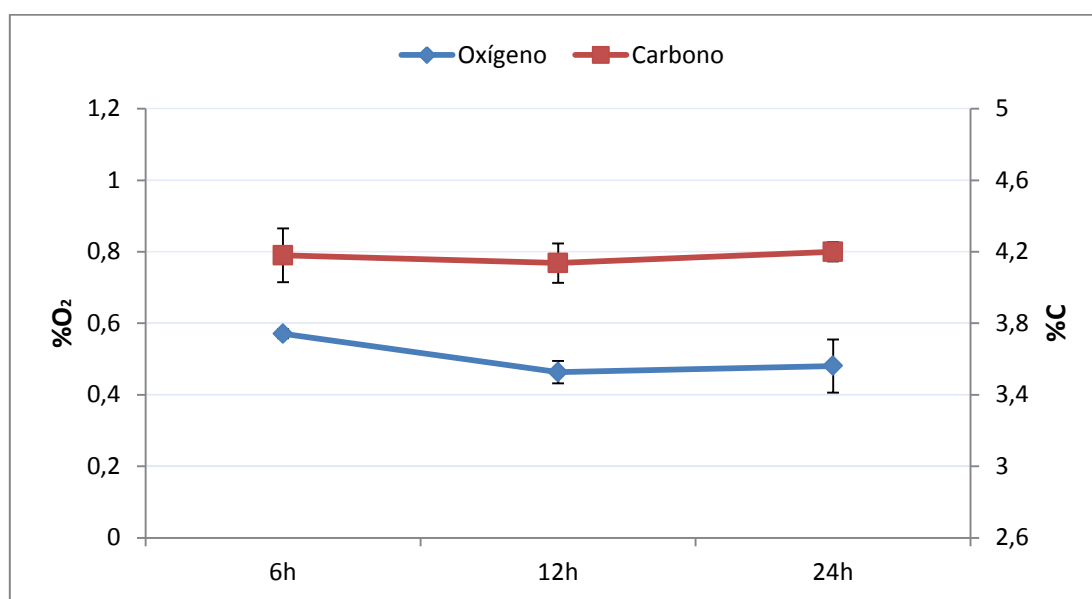


**Figura 4.7 Contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C2 a diferentes tiempos**

Se puede observar como aumenta considerablemente el contenido de oxígeno durante la molienda de 12h, mientras que el contenido de carbono disminuye aunque más lentamente. Como consecuencia de una molienda más energética, se produce un notable aumento de oxígeno en el polvo que puede deberse a la formación de óxidos de hierro, que provocarán una peor mojabilidad del refuerzo en la matriz y afectará a la densidad en verde debido al aumento de la porosidad.

- **Adición del carbono después de la molienda mecánica (Serie C1)**

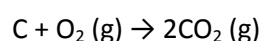
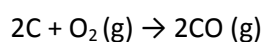
En primer lugar, la Figura 4.8 muestra el análisis de contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C0, sin adición de C, a diferentes tiempos.



**Figura 4.8** Contenido de oxígeno y carbono de los polvos tras la serie de moliendas C0 a diferentes tiempos

En esta ocasión, disminuye el %C para la molienda de 12h, mientras que aumenta en la molienda de 24h.

En la molienda de 12h, mucho más energética que la de 6h, se aprecia tanto una disminución en el porcentaje de oxígeno como en el de carbono. Esto podría deberse a una reacción entre el carbono y el oxígeno de la mezcla que daría lugar a CO y CO<sub>2</sub> en estado gaseoso, según las siguientes reacciones:

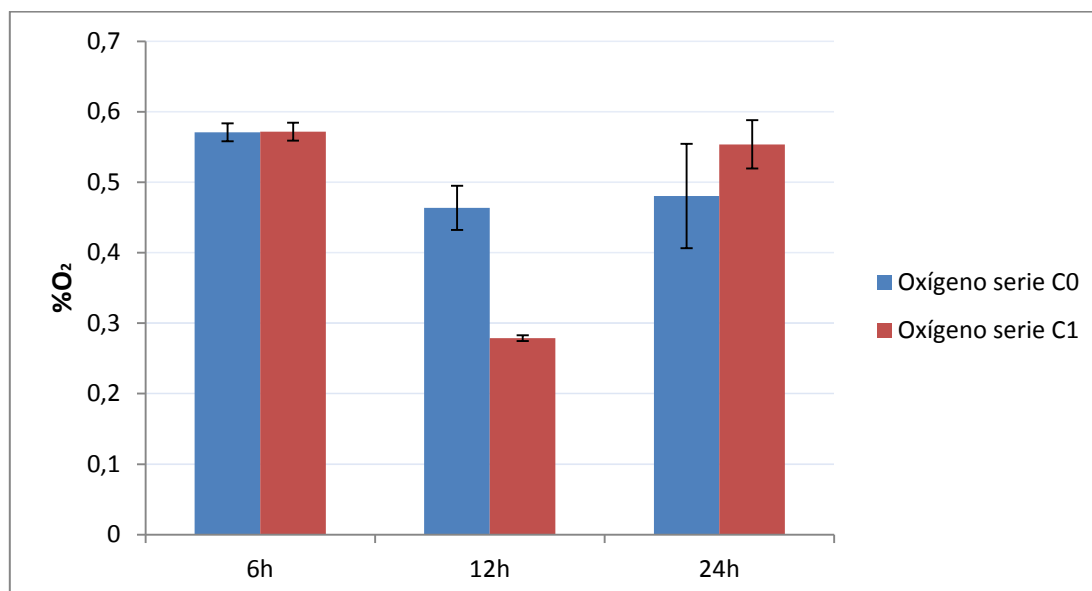




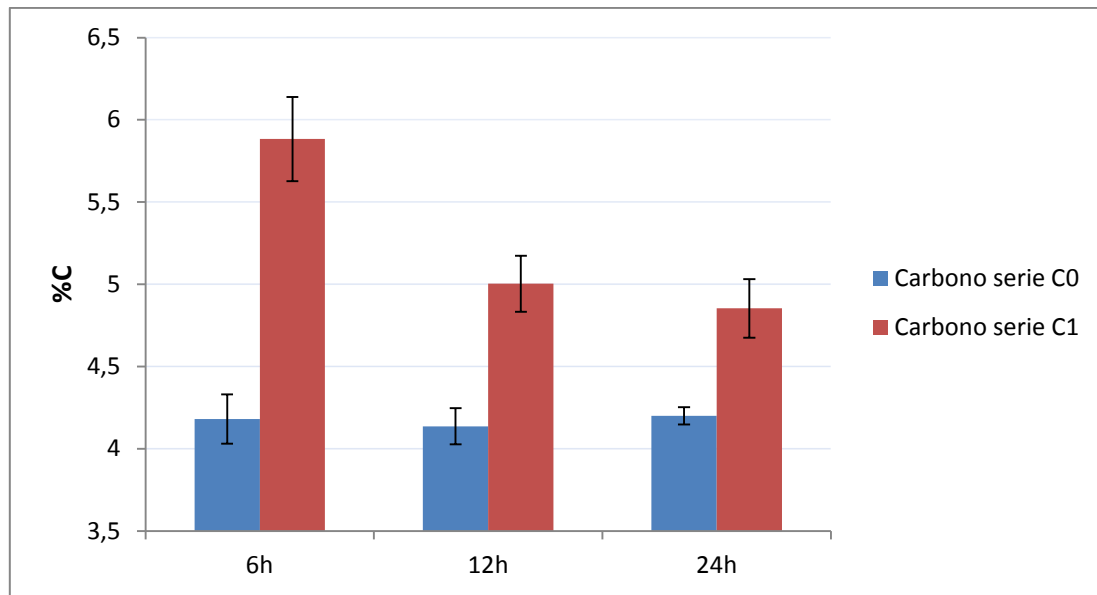


Sin embargo, en la molienda de 24h aumentan los porcentajes de oxígeno y carbono, respecto a la de 12h. En la molienda C0-24 aparecen partículas de menor tamaño que en las anteriores, es decir, ha tenido lugar la fragmentación posterior al proceso de soldadura, y como consecuencia aumenta la superficie específica de las partículas expuesta a oxidarse, de ahí el aumento de oxígeno.

A continuación, la Figura 4.9 y la Figura 4.10 muestran una comparación entre la serie de moliendas C0 y C1 del contenido de oxígeno y carbono. Como consecuencia de la pérdida de carbono que experimenta la mezcla durante la molienda mecánica, los polvos de la serie C0 se adicionan con el 1% en peso de C durante 15 minutos en una mezcladora Túrbula, dando lugar a la serie C1.



**Figura 4.9** Contenido de oxígeno de los polvos de la serie de moliendas C0 y C1



**Figura 4.10 Contenido de carbono de los polvos de la serie de moliendas C0 y C1**

Al adicionar los polvos de C0-6 con el 1% en peso de C en la molienda C1-6 no se aprecian cambios en el contenido de oxígeno, sin embargo, aumenta notablemente el contenido de carbono. Este hecho es debido a que la molienda mecánica de 6 horas es poco energética por lo que al añadirle carbono en una mezcladora este apenas reacciona químicamente con el resto de componentes.

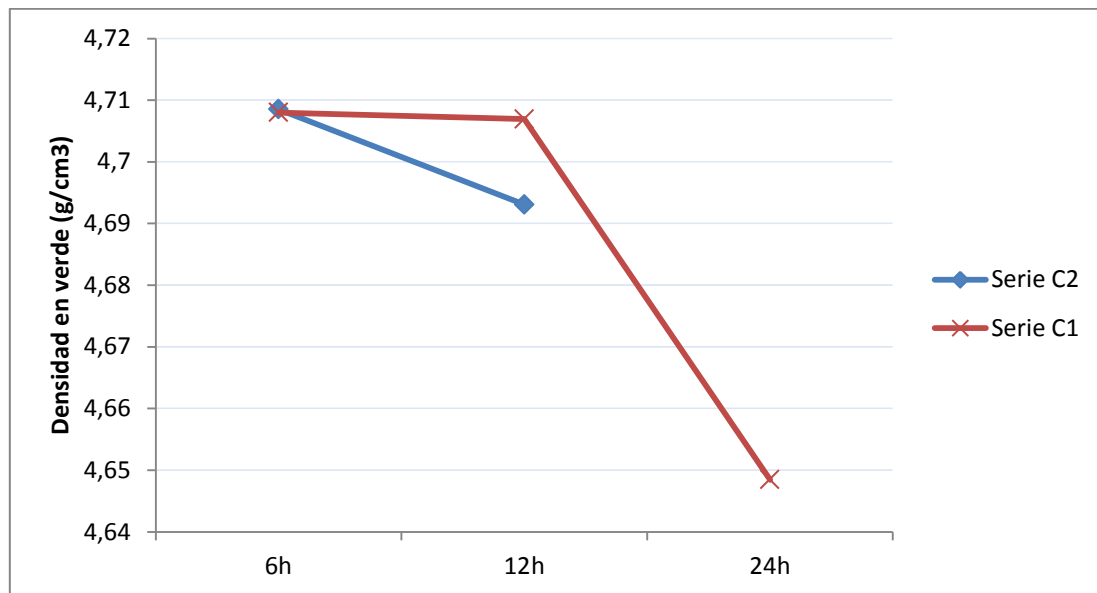
Por otro lado, en la molienda de 12h, se produce una disminución de oxígeno al añadirse el carbono (C1-12), lo cual se debe a que al ser una molienda más energética que la anterior se facilita la reacción del carbono con el oxígeno formando gases CO y CO<sub>2</sub>.

En las muestras de 24h de molienda con adición de carbono aumenta la presencia de oxígeno y no se refleja tan cuantiosamente la adición de carbono. Esto puede deberse a la formación de óxidos, hecho que dificultará la etapa de compactación.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS

### 4.2.1. DENSIDAD EN VERDE

La Figura 4.11 muestra el valor de las densidades en verde para las diferentes series de molienda a 6, 12 y 24 horas.



**Figura 4.11 Densidad en verde de la pieza para moliendas de la serie C2 (C2-6 y C2-12) y de la serie C1 (C1-6, C1-12 y C1-24)**

El valor de la densidad en verde de la muestra obtenida por molienda convencional es de 4.67 g/cm<sup>3</sup>, el cual se conoce de estudios previos<sup>125</sup>. Por tanto, se obtiene una mejora en la densidad en verde para las piezas cuyos polvos han experimentado una molienda mecánica de 6 y 12h. Esto es consecuencia de la deformación y la homogeneización que han sufrido los polvos al experimentar moliendas más energéticas que la mezcla convencional.

En las de 12 horas se observa una disminución de la densidad, siendo más notable en las moliendas con adición del 2% en peso C durante la molienda mecánica. Además para la pieza de 24 horas de molienda (C1-24) el valor de la densidad cae drásticamente con respecto a las moliendas de su misma serie, con adición posterior del 1% en peso de C (C1-6 y C1-12).

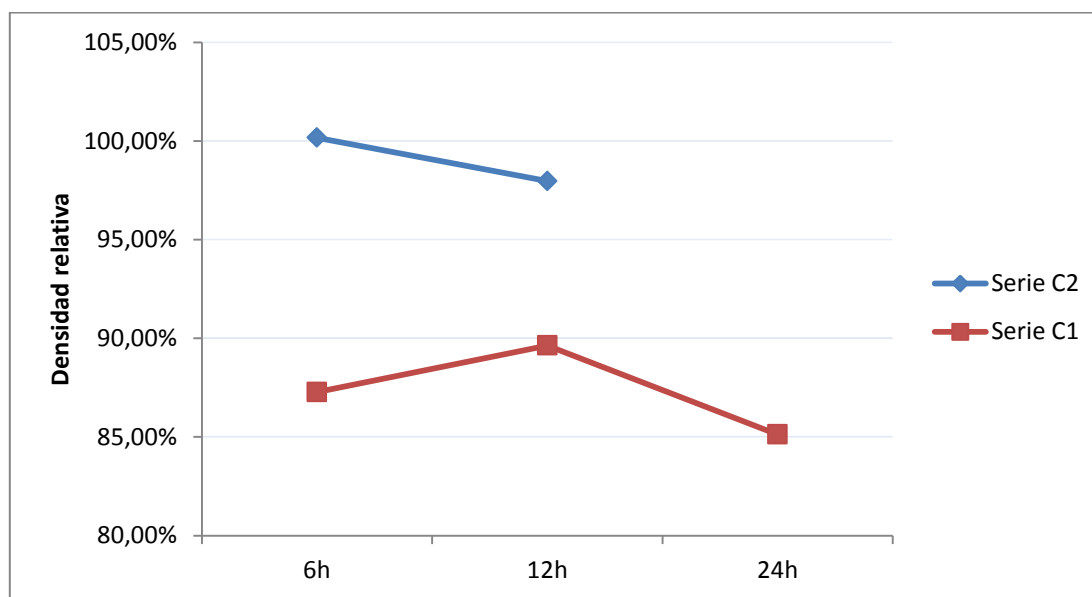
El descenso de la densidad que experimenta la molienda de 24 horas es lógico debido a que se trata de una molienda mucho más energética, en la que hay un importante aumento del contenido de oxígeno debido a la formación de una capa de óxido en las partículas, la cual hace que el polvo endurezca y empeore la compresibilidad de las piezas.

Sin embargo, en las moliendas de 6h, menos energéticas que las anteriores, los polvos se deforman sin endurecerse, lo cual facilita la etapa de compactación. El M2 en estas moliendas pierde su forma inicial esférica, deformándose y facilitando la compresibilidad de las piezas.

Es importante destacar que las piezas cuya densidad en verde es menor tienden a formar porosidades durante la sinterización debido a que, por regla general, presentarán estados de mayor oxidación. No obstante, la porosidad también será función de la mojabilidad de las fases durante esta etapa, si la presencia de la fase líquida es abundante, se rellenarán los huecos existentes y disminuirá la porosidad. Todo ello depende de los cambios de composición que se den.

#### 4.2.2. DENSIDAD DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

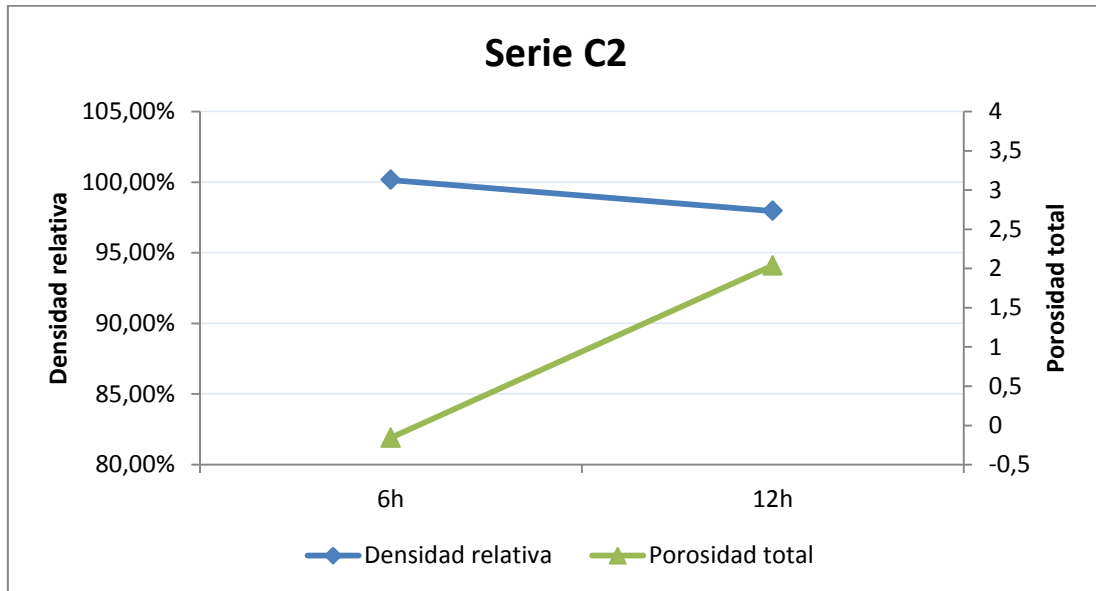
Las densidades obtenidas para las piezas sinterizadas se muestran en la Figura 4.12.



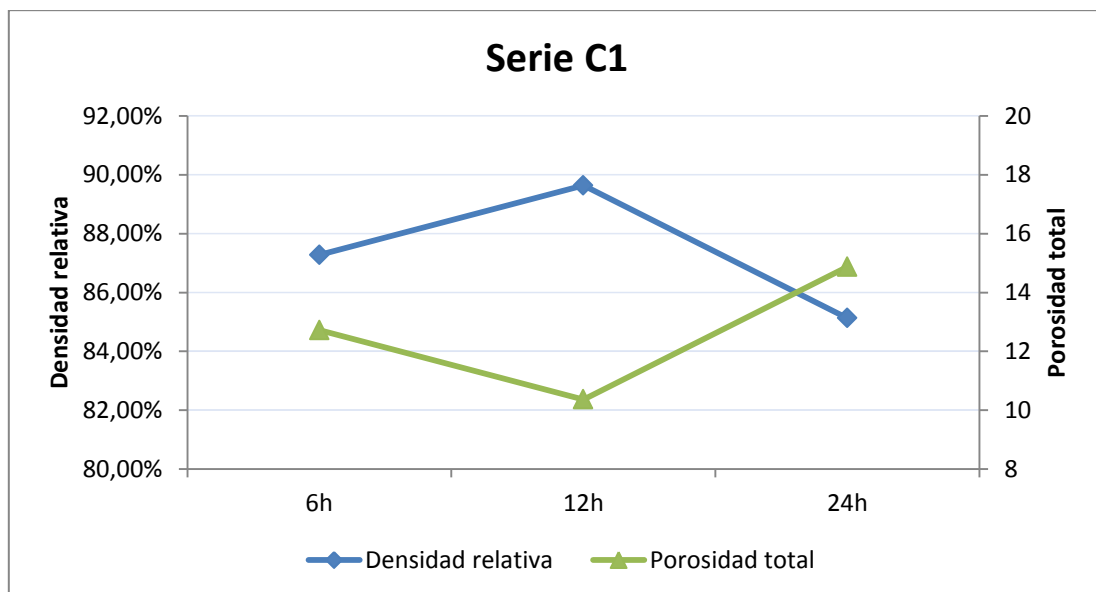
**Figura 4.12 Densidad relativa de las piezas de moliendas de la serie C2 (C2-6 y C2-12) y de la serie C1 (C1-6, C1-12 y C1-24)**

Las piezas de la serie C2, con adición del 2% en peso de C durante la molienda mecánica, presentan densidades mayores que las piezas de la serie C1 y que las muestras obtenidas en estudios previos por molienda convencional, cuya densidad relativa es del 96,9%<sup>125</sup>. Puede deberse a que durante las moliendas con adición de carbono este se mezcla más homogéneamente con el resto de componentes, lo que provocará durante la etapa de sinterización una mejor mojabilidad de la fase líquida, que tapaná los huecos presentes de la pieza compactada y hará aumentar su densidad.

En la Figura 4.13 y la Figura 4.14 se representan unos gráficos de la porosidad junto a la densidad, donde se aprecia como la porosidad afecta negativamente a la densidad, es decir, al aumentar la porosidad la densidad se ve afectada y disminuye notablemente.



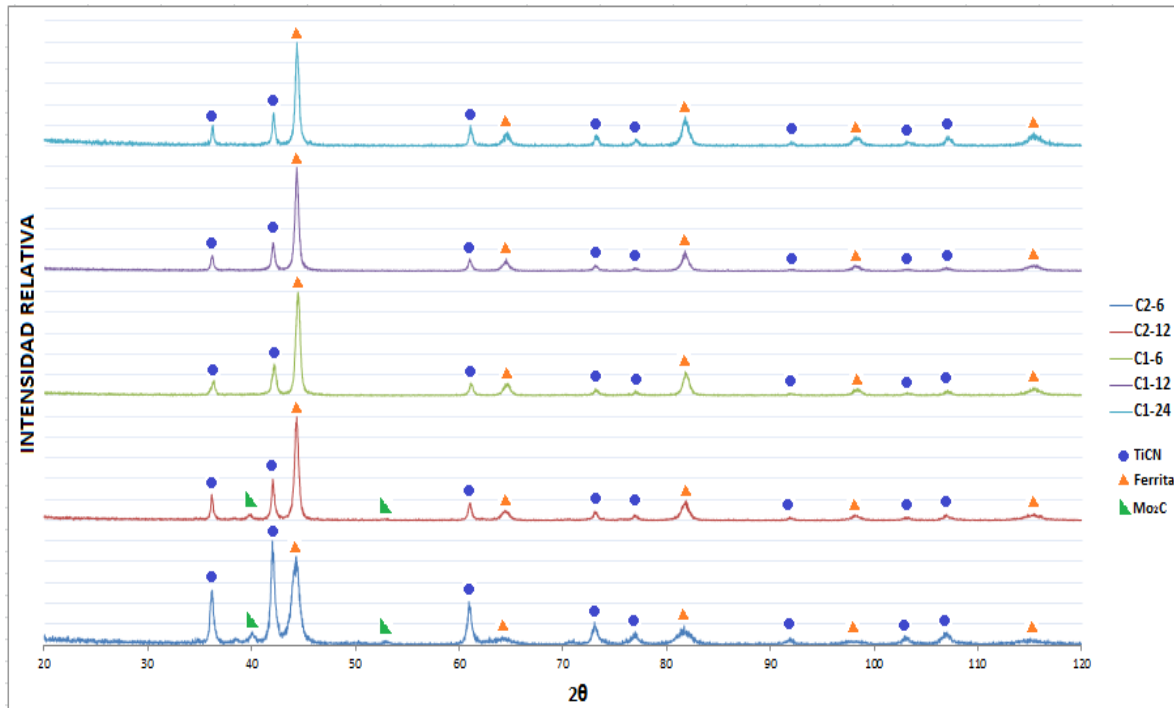
**Figura 4.13 Densidad relativa vs Porosidad total para las piezas de la serie C2**



**Figura 4.14 Densidad relativa vs Porosidad total para las piezas de la serie C1**

#### **4.2.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

En esta ocasión se presentan en la Figura 4.15 los difractogramas para las piezas sinterizadas.



**Figura 4.15** Difractogramas de las piezas de la serie de moliendas C1 y C2, molidos a diferentes velocidades.

Al igual que en los polvos se observan las fases cristalinas correspondientes a la matriz ferrítica y al refuerzo TiCN, pero además tras la sinterización aparece la fase cristalina del  $\text{Mo}_2\text{C}$  en las piezas de la serie C2, que en los polvos no existía. La precipitación de carburos es frecuente en la sinterización de un acero rápido.

En este caso, los difractogramas de las piezas muestran picos de mayor intensidad en las piezas cuyos polvos han experimentado mayores tiempos de molienda, mientras que disminuyen y se ensanchan en las moliendas de 6h. La mayor intensidad de los picos se debe a una mayor presencia de las fases.

#### **4.2.4. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL**

Se tiene como referencia la microestructura de la molienda convencional obtenida en estudios previos al mezclar M2 y TiCN sin adición de carbono<sup>125</sup>.

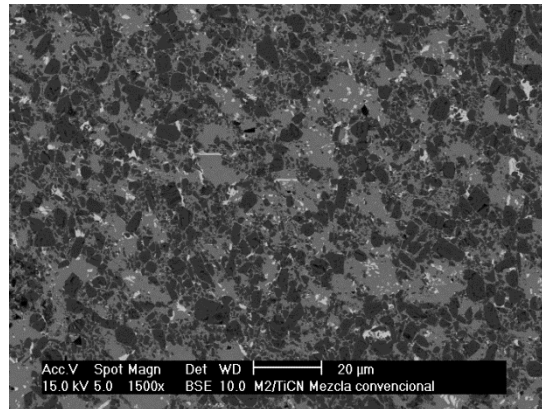


Figura 4.16 Microestructura de la pieza sinterizada de la mezcla convencional de M2-TiCN<sup>125</sup>

- **Adición previa del carbono a la molienda mecánica (Serie C2)**

En la Figura 4.17 se presentan las microestructuras de las piezas de la serie C2, con adición del 2% en peso de carbono durante la molienda mecánica a 6 y 12h.

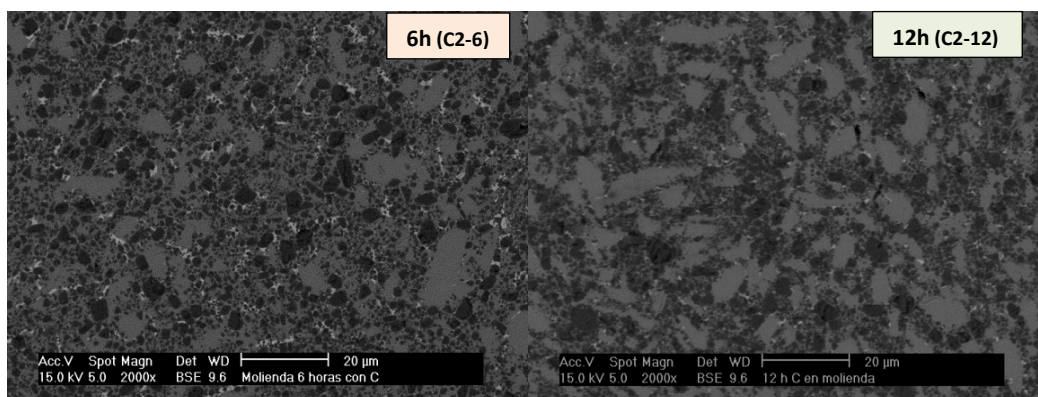


Figura 4.17 Microestructura de las piezas sinterizadas de la serie C2 a 6h y 12h, respectivamente

Ambas microestructuras, aun estando a mayores aumentos (2000x) que la microestructura de la pieza convencional (1500x), presentan una microestructura más fina que esta (Figura 4.16). Esto es consecuencia de la molienda mecánica empleada, que es mucho más energética que la mezcla convencional.

En la microestructura correspondiente a la molienda de 12h (C2-12) se observa un afinamiento de las partículas respecto a la de 6h, esto es consecuencia de someter a los polvos a un mayor tiempo de molienda. Sin embargo, esta muestra presenta mayor porosidad que la de 6 horas, por lo que presenta menor densidad.

El aumento de la porosidad en la muestra de 12h es consecuencia de una peor etapa de sinterización. Los polvos presentan mayor porcentaje de oxígeno que los de la molienda de 6h, lo cual empeora la mojabilidad de la mezcla y dificulta la etapa de sinterización.

Pese al mayor afinamiento de la muestra de 12h, la microestructura de 6h presenta mayor homogeneidad. Esto es debido a una mejor mojabilidad durante la etapa de sinterización, en esta ocasión la formación de la fase líquida se ha visto facilitada, empapando la microestructura y evitando la formación de poros.

Además gracias al análisis de DRX se ha observado presencia de la fase cristalina  $\text{Mo}_2\text{C}$  en esta serie, componente que facilita la mojabilidad y la formación de la microestructura *core-rim* (1.1.2.3 Influencia de los carburos secundarios). Este hecho queda patente en la microestructura de 6h, si se observa más en detalle (Figura 4.18) parecen apreciarse zonas *core-rim*. Se pueden distinguir las tres fases presentes en esta microestructura: la fase dura que compone el núcleo (*core*), la fase que rodea a este (*rim*) y la fase de metal aglutinante (*binder*).

El núcleo está compuesto por TiCN que queda sin disolver, el anillo que lo rodea es una solución sólida formada por los elementos de aleación en la estructura del TiCN y la zona aglutinante la conforma el acero. Esta microestructura se crea como consecuencia de los mecanismos de disolución y precipitación durante la sinterización. Es muy importante el hecho de que se forme esta microestructura ya que mejora la mojabilidad, inhibe el crecimiento del TiCN y evita la aglomeración dando lugar a piezas de alta dureza.

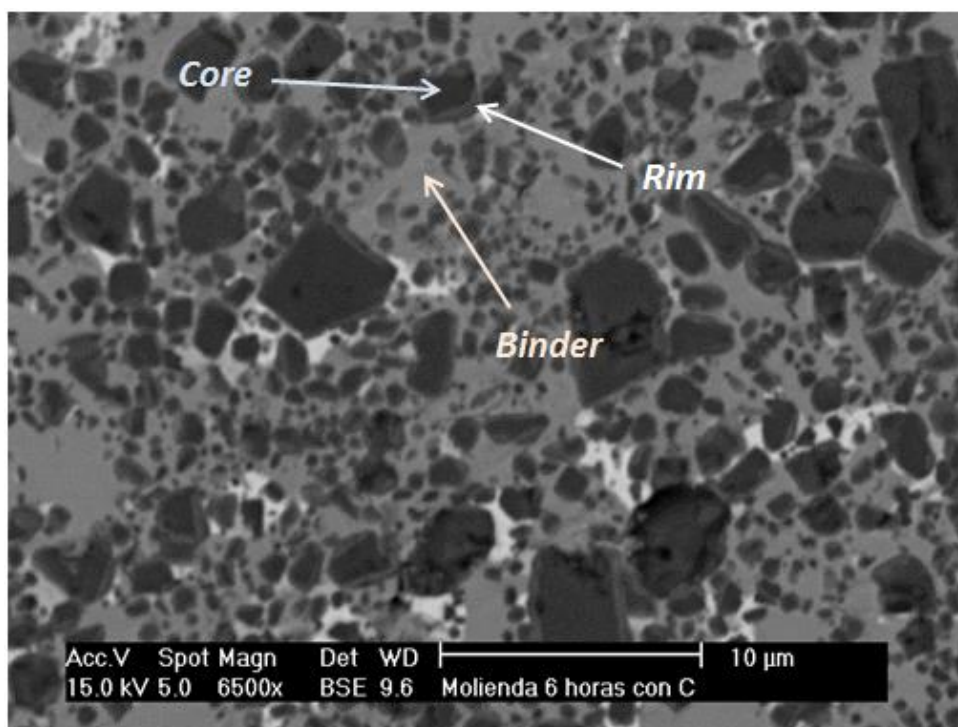
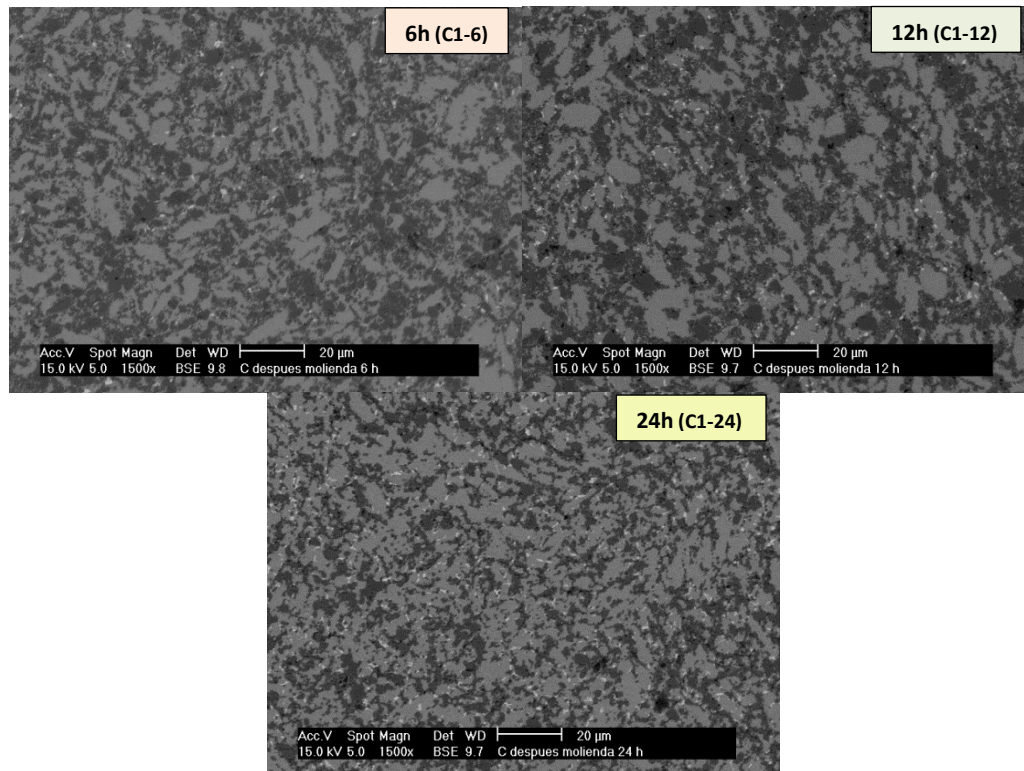


Figura 4.18 Microestructura de la pieza realizada a partir de los polvos C2-6 (adición del 2% en peso de C en molienda mecánica de 6h)



- **Adición del carbono después de la molienda mecánica (Serie C1)**

La Figura 4.19 muestra las microestructuras de las piezas sinterizadas a partir de los polvos de la serie C1, con adición del 1% en peso de C en Túbula posterior a la etapa de molienda mecánica.



**Figura 4.19 Microestructura de las piezas sinterizadas de la serie C1 a 6h, 12h y 24h**

Igualmente las piezas sinterizadas de la serie C1 (Figura 4.19), cuyas mezclas han sido obtenidas por molienda mecánica, presentan microestructuras más finas que la pieza sinterizada de la mezcla convencional (Figura 4.16).

Por otro lado, se observa una microestructura más homogénea con los polvos de molienda de 24h.

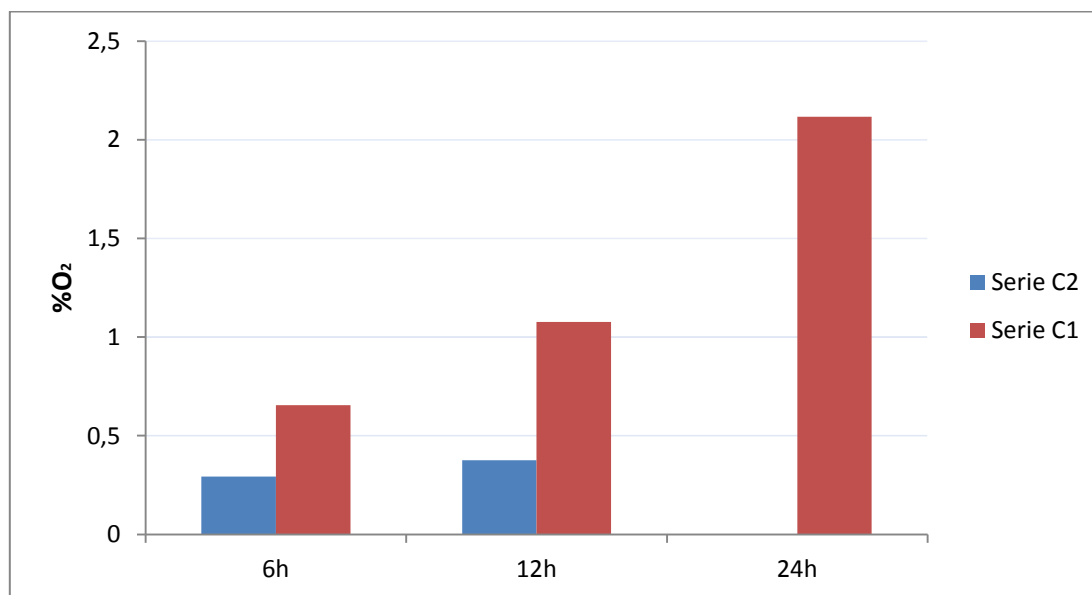
A medida que aumentamos el tiempo de molienda, se aprecian microestructuras más finas, debido al predominio de la etapa de fractura durante tiempos más largos de molienda y a una mayor dispersión de las partículas.

Sin embargo, las tres microestructuras presentan bastantes porosidades, que añadido a la fuerte presencia de oxígeno en las muestras, hace que la densidad disminuya. La muestra de 24h presenta menor densidad que las anteriores, lo cual viene marcado por la etapa de compactación y la mojabilidad de las fases durante la sinterización. Esto puede deberse al alto

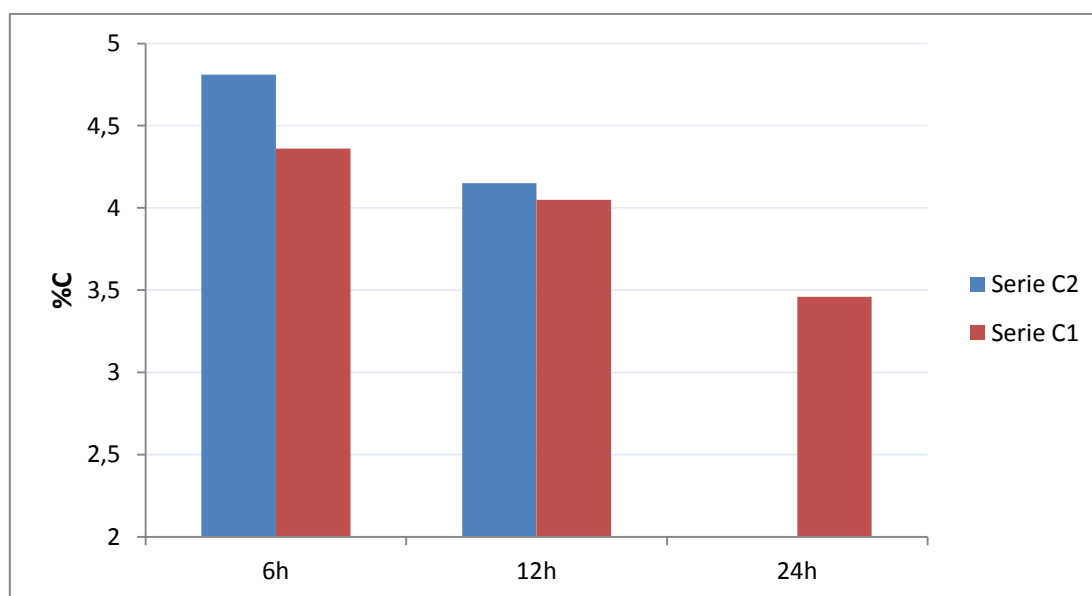
contenido en oxígeno y al mayor afinamiento de la estructura, formando partículas duras difíciles de compactar, que a su vez dificultarán la mojabilidad del refuerzo sobre la matriz.

#### 4.2.5. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO Y OXÍGENO

Durante la sinterización se producen cambios en la composición de las muestras. La Figura 4.20 y la Figura 4.21 muestran el análisis de oxígeno y carbono de las piezas sinterizadas.



**Figura 4.20** Contenido de oxígeno de las piezas de la serie de moliendas C2 y C1



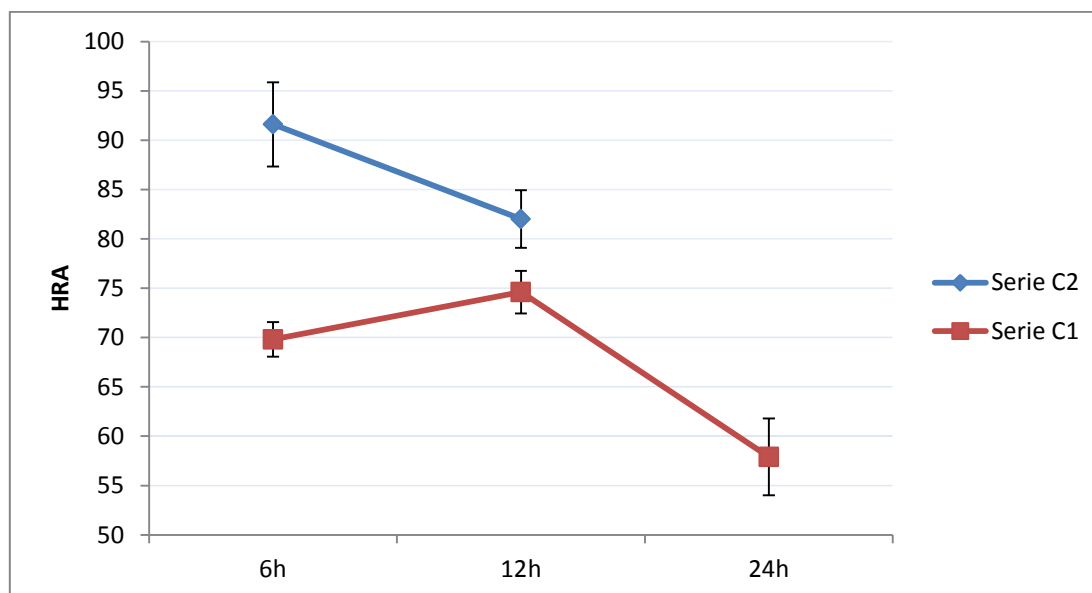
**Figura 4.21** Contenido de carbono de las piezas de la serie de moliendas C2 y C1

Las piezas sinterizadas tienen un mayor contenido en oxígeno que los polvos, este contenido aumenta considerablemente en la serie C1 debido a la oxidación que experimentan las piezas. Sin embargo, presentan un menor contenido en carbono, durante la sinterización se produce una descarburización del material. Esto es resultado de las reacciones presentes del oxígeno con el carbono, formando CO y CO<sub>2</sub> gas.

Se observa también el mayor contenido de carbono y, por el contrario, el menor porcentaje de oxígeno en la pieza C2-6, sometida a 6h de molienda con la adición del 2% en peso de C, lo que implicará una mayor densidad y dureza.

#### 4.2.6. DUREZA DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

La Figura 4.22 muestra los valores de dureza obtenidos para las distintas muestras.



**Figura 4.22 Dureza de las probetas sinterizadas de las series C1 y C2**

Las probetas de la serie C2, con adición del 2% en peso de carbono durante la molienda mecánica, obtienen valores de dureza mayores que para la serie C1, a la cual se le añade el carbono posteriormente a la molienda mecánica. Estos valores reflejan similitud con los datos de densidad relativa obtenidos anteriormente. Se observa cómo afecta negativamente a la densidad y a la dureza la aparición de porosidades en la microestructura. Estas porosidades se deben a la oxidación de los polvos tras la molienda que dificulta la compactación de las piezas así como la mojabilidad durante la sinterización.



## ***CAPÍTULO 5***

# **CONCLUSIONES**

---



## 5. CONCLUSIONES

Se detallan a continuación las conclusiones tras finalizar el estudio que tenía como objetivo afinar la microestructura de los cermets Fe-Ti(C,N) mediante el control del contenido de carbono.

- **Serie C2**

Los resultados obtenidos en la serie de moliendas con adición del 2% en peso de C a 6h y 12h muestran que se consigue una microestructura más fina para la molienda de mayor duración, 12h.

Pese a ello, la densidad de las muestras decae al aumentar el tiempo de molienda de los polvos. Esto se debe al endurecimiento que experimentan las partículas y al aumento del contenido en oxígeno que tiene lugar al alargar los tiempos de molienda.

El endurecimiento del polvo provoca una peor etapa de compactación y el aumento de oxígeno empeora la mojabilidad de las fases, sucesos que derivan en un aumento de la porosidad y un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

- **Serie C1**

Los polvos obtenidos en esta serie de moliendas con adición posterior del carbono en Túrbula experimentan peores propiedades que los obtenidos en la serie anterior (C2) debido al aumento del contenido de oxígeno y a la descarburización que sufren las muestras.

No obstante, la microestructura más homogénea y fina la presenta la pieza cuyos polvos han sido sometidos a 24h de molienda. Sin embargo, debido al aumento del %O<sub>2</sub> y la descarburización que sufren los polvos durante la sinterización provocan una disminución drástica de la densidad y dureza de la muestra, empeorando sus propiedades mecánicas.

Por tanto, la molienda C2-6 es la que presenta mejores propiedades. Esto puede deberse a su microestructura más homogénea, con mejor dispersión de la fase cerámica y la aparición de la configuración *core-rim*, en los carbonitruros, que no está presente en el resto de muestras.



Esta microestructura favorece la mojabilidad e inhibe el crecimiento de TiCN, esto hace que sea la muestra que presente mayor densidad y dureza. Además posee una mayor presencia de carbono, y un bajo contenido en O<sub>2</sub>.

Sin olvidar que la muestra C2-6, cuyos polvos han sido sometidos a molienda mecánica, presenta una microestructura más fina que la del material inicial obtenido por molienda convencional en estudios previos<sup>125</sup>, lo cual era uno de los objetivos marcados en el presente trabajo.





## *CAPÍTULO 6*

# LÍNEAS FUTURAS

---



## 6. LÍNEAS FUTURAS

El estudio de los cermets base TiCN y matriz M2 realizado durante este proyecto ha intentado evolucionar hasta conseguir los objetivos marcados, realizando los cambios en la molienda mecánica que se consideraban que iban a mejorar los resultados de las moliendas anteriores. Sin embargo, no siempre se han conseguido las expectativas marcadas.

Por ello en este apartado se proponen líneas futuras para resolver los problemas surgidos durante esta investigación, que podrían suponer una mejora importante en el desarrollo de los cermets base TiCN para la industria. Para ello se propone:

- **Mezcla de partida**

Con objeto de afinar la microestructura se han empleado moliendas a diferentes tiempos, pero no siempre se ha conseguido lo deseado. Se propone realizar moliendas mecánicas de los elementos de la mezcla, previas a la mezcla para afinar su microestructura, y después someterlos a todos a una molienda mecánica de menor duración para homogeneizar la mezcla e intentar evitar la oxidación de los polvos.

No obstante, debe tenerse en cuenta que el afino de la microestructura puede suponer un problema para la compactación por lo que sería necesario emplear ligantes.

Por otro lado, durante este estudio siempre se han realizado mezclas compuestas por el 50% de TiCN y 50% M2+C. Podría estudiarse la variación de los porcentajes correspondientes a la matriz y al refuerzo.

- **Molienda mecánica en vía húmeda**

Las moliendas se han realizado en vía húmeda debido a que se ha empleado PEG disuelto en etanol para intentar homogeneizar la mezcla. No obstante, la molienda de 24h con adición del 2% en peso de carbono fue tan energética que se soldaron los polvos con las bolas a la vasija. Por ello, se propone estudiar la adición de una mayor cantidad de etanol u otra sustancia que no altere la composición final de los cermets, pero ayude a disminuir la fricción entre las partículas, las bolas y la vasija actuando de lubricante.



- **Compactación isostática en caliente (HIP)**

Uno de los problemas encontrados ha sido la presencia de porosidad en la microestructura, lo cual hace disminuir considerablemente su densidad y dureza. Entonces se plantea el uso de la compactación isostática en caliente para eliminar las porosidades en las piezas.

- **Variación del ciclo de sinterización**

Durante esta investigación se ha empleado el mismo ciclo de sinterización en todas las probetas. Sería interesante probar alguna variación del ciclo de sinterización al que se somete a las probetas con el objeto de ajustarlo a los polvos obtenidos. Podría hacerse un estudio de la sinterabilidad de las muestras variando los tiempos y la temperatura.



# BIBLIOGRAFÍA

---



## BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> J.M. Córdoba, J.C. Sánchez-López, M.A. Avilés, M.D. Alcalá, F.J. Gotor, *Properties of Ti(C,N) cermets synthesized by mechanically induced self-sustaining reaction*, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 29, Issue 6, April 2009, Pages 1173-1182.
- <sup>2</sup> Rabezzana, F., Calzavarini, R. and Chiara, R., *Machining tests with cermets for turning and milling operations*. *Industrial Ceramics*, 2001, 21, 182.
- <sup>3</sup> Ying Peng, Hezhua Miao, Zhijian Peng, *Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 39, July 2013, Pages 78-89.
- <sup>4</sup> Pastor H. *Present status and development of tool materials: part 1. Cutting tools*. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1987, Volume 6, Pages 196-209.
- <sup>5</sup> P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer, *Ti(C,N) cermets — Metallurgy and properties*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 13, Issue 6, 1995, Pages 343-351.
- <sup>6</sup> Junhu Meng, Jinjun Lu, Jingbo Wang, Shengrong Yang, *Tribological behavior of TiCN-based cermets at elevated temperatures*, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 418, Issues 1–2, 25 February 2006, Pages 68-76.
- <sup>7</sup> J. Jung, S. Kang. *Effect of ultra-fine powders on the microstructure of Ti(CN)–xWC–Ni cermets*. *Acta Materialia*, 2004, Volume 52, Pages 1379–1386.
- <sup>8</sup> Bikramjit Basu, Mitjan Kalin, *Tribology of ceramics and composites : a materials science perspective*, October 2011, Pages 353-358.
- <sup>9</sup> Kang XT, Liu SY, Jiang JL. *Manufacture and application of TiCN matrix cermet*. *Cemented Carbide* 1999, Volume 16, Pages 51-55.
- <sup>10</sup> Shanyong Zhang, *Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties*, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 163, Issue 1, 1 May 1993, Pages 141-148.
- <sup>11</sup> Amparo Borrell, María Dolores Salvador, Victoria G. Rocha, Adolfo Fernández, Miguel Ángel Avilés, Francisco J. Gotor, *Bulk TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>–15%Co cermets obtained by direct spark plasma sintering of mechanochemical synthesized powders*, *Materials Research Bulletin*, Volume 47, Issue 12, December 2012, Pages 4487-4490.
- <sup>12</sup> P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer, *Ti(C,N) cermets — Metallurgy and properties*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 13, Issue 6, 1995, Pages 343-351.



- <sup>13</sup> Ettmayer P, Lengauer W. The story of cermets. *Powder Metall Int.*, 1989, Volume 21, Pages 37-38.
- <sup>14</sup> Frederic Monteverde, Valentina Medri, Alida Bellosi, Microstructure of hot-pressed Ti(C,N)-based cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, Issues 14–15, 2002, Pages 2587-2593.
- <sup>15</sup> Shanyong Zhang, Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 163, Issue 1, 1 May 1993, Pages 141-148.
- <sup>16</sup> J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu, J. Fontaine, Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 23, Issues 4–6, July–November 2005, Pages 358-362.
- <sup>17</sup> Ning Liu, Chengliang Han, Yudong Xu, Sheng Chao, Min Shi, Jianping Feng, Microstructures and mechanical properties of nanoTiN modified TiC-based cermets for the milling tools, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 382, Issues 1–2, 25 September 2004, Pages 122-131.
- <sup>18</sup> Chen L, Lengauer W, Dreyer K. Advances in modern nitrogen containing hard metals and cermets. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2000, Volume 8, Pages 153–161.
- <sup>19</sup> N. Liu, Y.D. Xu, H. Li, G.H. Li, L.D. Zhang, Effect of nano-micro TiN addition on the microstructure and mechanical properties of TiC based cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 22, Issue 13, December 2002, Pages 2409-2414.
- <sup>20</sup> S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi, Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 27, Issue 3, May 2009, Pages 521-527.
- <sup>21</sup> Ruisong Guo, Cai S, Ji HM, Wu HZ. *Engineering structural ceramics*. 1st ed. Tianjin: Tianjin University Press; 2002.
- <sup>22</sup> P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Volume 6, A.S.M. International, 1995, Pages 7155–7158.
- <sup>23</sup> A.A. Adjaottor, E.I. Meletis et al., *Surf. Coatings Technol.*, Volume 76, 1995, Page 142.
- <sup>24</sup> George Levi, Wayne D Kaplan, Menachem Bamberger, Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN), *Materials Letters*, Volume 35, Issues 5–6, June 1998, Pages 344-350.
- <sup>25</sup> T. Watanabe, K. Shobu, Y. Tsuya, Y. Enomoto, J. Hayakawa, O. Yagishita, H. Yamamoto and E. Sudoh, Sintered titanium carbonitride ceramics, US Patent No. 4 808 557, February 28, 1989.



- <sup>26</sup> Karlsson L, Hultman L, Johansson MP, Sundgren JE, Ljungcrantz H. Growth, microstructure and mechanical properties of arc evaporated  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) films. *Surf Coat Technol.*, 2000, Volume 126, Pages 1–14.
- <sup>27</sup> Zhang HA, Yan DK, Tang SW. Preparation and properties of ultrafine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering. *Rare Met* 2010, Volume 29, Pages 528-532.
- <sup>28</sup> A Bellosi, R Calzavarini, M.G Faga, F Monteverde, C Zancolò, G.E D'Errico, Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools, *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes 143–144, 20 December 2003, Pages 527-532.
- <sup>29</sup> Jin ZB, Liu N, Zhan B, Li QL. Influence of WC content on microstructure and mechanical properties of ultrafine TiCN-based cermet. *Cemented Carbide*, 2010, Volume 27, Pages 269-273.
- <sup>30</sup> Zhang HQ, Liu N, Song RY, Liu ZW, Cai W. Effect of Ni–Co on the properties of ultrafine grade TiCN-based cermets. *Cemented Carbide*, 2008, Volume 25, Pages 214-217.
- <sup>31</sup> Kojo K., Fukaya-shi, Saitama-ken, Negishi A., Kumagaya-shi, Gonda. EP477685A2 European Patent. 1997.
- <sup>32</sup> Kamishiba-cho, Higashi, Kojo K., Fukaya-shi, Saitama, Negishi A., Kumagaya-shi, Ida H., Hashagadai, Narita-shi. EP0534191B1 European Patent. 1991.
- <sup>33</sup> José M. Córdoba, E. Chicardi, Francisco J. Gotor, Development of multicomponent–multiphase materials based on  $(Ti,Ta,Nb)C_xN_{1-x}$  carbonitride solid solutions, *Chemical Engineering Journal*, Volume 192, 1 June 2012, Pages 58-66.
- <sup>34</sup> M. Tobioka, Y. Shimizu, K. Isobe, N. Kitagawa, T. Nomura and K. Takahashi, High toughness cermet and a process for the production of the same, US Patent No. 4769070, September 6, 1988.
- <sup>35</sup> Xiao Chen, Weihao Xiong, Jun Qu, Qingqing Yang, Zhenhua Yao, Yuzhu Huang, Microstructure and mechanical properties of  $(Ti,W,Ta)C_xMo-Ni$  cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 31, March 2012, Pages 56-61.
- <sup>36</sup> Park S, Kang S. Toughened ultra-fine  $(Ti, W)(CN)-Ni$  cermets. *Scr Mater* 2005, Volume 52, Pages 129–133.
- <sup>37</sup> Wang J, Liu Y, Zhang P, Peng JC, Ye JW, Tu MJ. Effect of WC on the microstructure and mechanical properties in the  $Ti(C_{0.7}N_{0.3})_x-WC-Mo_2C-(Co,Ni)$  system. *Int J Refract Met Hard Mater* 2009, Volume 27, Pages 9–13.
- <sup>38</sup> Qu J, Xiong WH, Yao ZH, Lin SJ, Chen X. Effects of WC particle sizes on microstructure and mechanical properties of TiCN-based cermet. *Cemented Carbide* 2010, Volume 27, Pages 321-325.





- <sup>39</sup> Weihao X, Fengyuen ZH, Guoan L, Kun C. The effect of poder granularity on microstructures and properties of cermets-based Ti(C, N). *Trans Huazhong Univ Sci Technol* 1995, Volume 23(12), Pages 37–44.
- <sup>40</sup> V. Rahimi Dizaji, M. Rahmani, M. Faghihi Sani, Z. Nemati, J. Akbari, Microstructure and cutting performance investigation of Ti(C, N)-based cermets containing various types of secondary carbides, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Volume 47, Issue 5, April 2007, Pages 768-772.
- <sup>41</sup> Yaobo H. Preparation process and microstructure transformation of cermets-based Ti(C, N). PhD thesis. In: Library of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan; 2002, Pages 38–53.
- <sup>42</sup> Lin L, Canlou L, Xinzong ZH. The relationship between Mo, Ni content and microstructures and properties of cermets-based Ti(C, N). *Hard Alloy* 1994, Volume 11(2), Pages 74–78.
- <sup>43</sup> Shiquan Zhou, Wei Zhao, Weihao Xiong, Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C,N), *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 27, Issue 1, January 2009, Pages 26-32.
- <sup>44</sup> Guopeng Zhang, Weihao Xiong, Qingqing Yang, Zhenhua Yao, Shan Chen, Xiao Chen, Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 43, March 2014, Pages 77-82.
- <sup>45</sup> Zhang XB, Liu N. Effect of molybdenum content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine Ti(C, N) based cermets. *Mater. Charact.*, 2008, Volume 59, Pages 1690–1696.
- <sup>46</sup> Ulf. Rolander, G. Weinl, Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti,Ta,W)(C,N)–Co cermets, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2001, Volume , Pages 325–328.
- <sup>47</sup> Martensson M., Weinl G., EP2465960A1 European Patent, 2010.
- <sup>48</sup> Melisha Naidoo, Oluwagbenga Johnson, Iakovos Sigalas, Mathias Herrmann, Influence of tantalum on the microstructure and properties of Ti(C,N)-Ni cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 42, January 2014, Pages 97-102.
- <sup>49</sup> Park DS, Park C, Lee YD. Oxidation of Ti(C, N)-based ceramics exposed at 1373 K in air. *J Am Ceram Soc* 2000, Volume 83(3), Pages 672–674.
- <sup>50</sup> E. Chicardi, Y. Torres, J.M. Córdoba, M.J. Sayagués, J.A. Rodríguez, F.J. Gotor, Effect of sintering time on the microstructure and mechanical properties of (Ti,Ta)(C,N)-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, May 2013, Volume 38.
- <sup>51</sup> F. Qi, S. Kang, A study on microstructural change in Ti(C,N)–NbC–Ni cermets, *Materials Science and Engineering A* 251(1998) 276–285.



- <sup>52</sup> Feng P, Xiong WH, Yu LX. Metallurgical reaction foundation and microstructural characterization of Ti(C,N)-based cermets Part I: metallurgical reaction foundation during sintering. *Mater Rev.*, 2004, Volume 18, Pages 9–11.
- <sup>53</sup> Weicai Wan, Ji Xiong, Zhixing Guo, Guangbiao Dong, Chenghong Yi, Effects of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> addition on the erosion–corrosion behavior of Ti(C,N)-based cermets, *Ceramics International*, Volume 39, Issue 6, August 2013, Pages 6019-6028.
- <sup>54</sup> Andren HO., Microstructure developement during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets, *Material Chemistry and Physics*, 2001, Volume 67 (1-3), Pages 209-213.
- <sup>55</sup> Ahn S, Kang S. Formation of core/rim structures in TiCN–WC–Ni cermets via a dissolution and precipitation process. *J Am Ceram Soc* 2000, Volume 83, Pages 1489-1494.
- <sup>56</sup> Gee MG, Roebuck B. Constituent phase nanoindentation of WC/Co and TiCN hard metals. *Mater. Sci. Eng. A.*, 1996, Volume 209, Pages 128-136.
- <sup>57</sup> Yu HJ, Liu Y, Jin YZ. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti,W,Mo,V)(C,N)-based cermet. *Int J Refract Met Hard Mater* 2011, Volume 29, Pages 586-90.
- <sup>58</sup> Pingping Li, Jinwen Ye, Ying Liu, Dujuan Yang, Haijun Yu, Study on the formation of core–rim structure in Ti(CN)-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 35, November 2012, Pages 27-31.
- <sup>59</sup> Mari D, Bolognini S, Feusier G, Cutard T, Verdon C, Viatte T, et al. TiMoCN based cermets Part I. Morphology and phase composition. *Int J Refract Met Hard Mater* 2003, Volume 21, Pages 37–46.
- <sup>60</sup> Werner S., Klaus-P. Wieters, *Powder Metallurgy - Processing and Materials*, European Powder Metallurgy Association, 1997.
- <sup>61</sup> Chang I., Zhao Y., *Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications*, Woodhead Publishing, 2013.
- <sup>62</sup> Tsutsui, T. *Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications*, Hitachi Chemical Technical Report, 12.
- <sup>63</sup> I. Jenkins, J.V. Wood, *Powder Metallurgy – an overview*, Maney Publishing, 1995.
- <sup>64</sup> *Powder Metallurgy Cermets and Cermeted Carbides*, Powder metal technologies and applications, Volume 7, 1998.



- <sup>65</sup> Benjamin Verhaeghe, Christian Courtois, F. Petit, F. Cambier, Jean-Dominique Guérin, Anne Leriche, Stuart Hampshire, *Lighter tableware ceramic by controlling porosity: Effect of porosity on mechanical properties*, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 1, Part A, January 2014, Pages 763-770.
- <sup>66</sup> Aranzazu Díaz, Stuart Hampshire, *Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch*, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 2, 2004, Pages 413-419.
- <sup>67</sup> [http://s416756919.initial-website.co.uk/s/cc\\_images/cache\\_2435603052.jpg?t=1371630675](http://s416756919.initial-website.co.uk/s/cc_images/cache_2435603052.jpg?t=1371630675)
- <sup>68</sup> Y.F. Zhao, J.J. Si, J.G. Song, Q. Yang, X.D. Hui, *Synthesis of Mg–Zn–Ca metallic glasses by gas-atomization and their excellent capability in degrading azo dyes*, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 181, February 2014, Pages 46-55.
- <sup>69</sup> Xin Liu, Huanwen Xie, Lei Wang, Jiewen Luo, Yixiang Cai, *Production of Fe-Si-Al-Ni-Ti soft magnetic alloy powder by inert-gas atomization*, *Procedia Engineering*, Volume 27, 2012, Pages 1426-1433.
- <sup>70</sup> Ruangdaj Tongsrri, Thanyaporn Yotkaew, Rungtip Krataitong, Pongsak Wila, Autcharaporn Sir-on, Pennapa Muthitamongkol, Nattaya Tosangthum, *Characterization of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic powders produced by water atomization and powder heat treatment*, *Materials Characterization*, Volume 86, December 2013, Pages 167-176.
- <sup>71</sup> A. Czajkowska, J. Nowiński, M. Mroczkowska, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, *Characterisation of silver vanadate glasses prepared by melt quenching, twin rollers and mechanosynthesis methods*, *Solid State Ionics*, Volume 188, Issue 1, 22 April 2011, Pages 94-98.
- <sup>72</sup> Groover, M. P., *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Pearson Educación, 1997
- <sup>73</sup> Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). *Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio*, *Revista de metalurgia*, 47(2), Pages 169-187.
- <sup>74</sup> Romero, F., Borrás, V. A., Paolini, Y. A., & Vicente, A., *Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis Co-Cr-Mo*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2004, Volume 43(2), Pages 573-577.
- <sup>75</sup> Miranzo, P., & Moya, J. S., *Reforzamiento de materiales cerámicos y vítreos por fibras*. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 1998, Volume 27(3), Pages 145-151.
- <sup>76</sup> Wang HT, Xiong WH, *Manufacturing technology and characteristic of fine-grained Ti(C,N)-based cermets*, *Cemented Carbide*, 2005, Volume 25, Pages 241-244.
- <sup>77</sup> R.M.German, *Liquid phase sintering*, Plenum Press, 1985.



- <sup>78</sup> José M. Córdoba, Ernesto Chicardi, Francisco J. Gotor, *Liquid-phase sintering of Ti(C,N)-based cermets. The effects of binder nature and content on the solubility and wettability of hard ceramic phases*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 559, 15 May 2013, Pages 34-38.
- <sup>79</sup> E. Chicardi, J.M. Córdoba, M.J. Sayagués, F.J. Gotor, *Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 31, March 2012, Pages 39-46.
- <sup>80</sup> C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science*, Volume 46, Issues 1–2 (January 2001)
- <sup>81</sup> Ruiz-Navas, E. M., Edil da Costa, C., Velasco López, F., & Torralba Castelló, J. M. (2000). Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de metalurgia*, 36(4), 279-286.
- <sup>82</sup> Benjamin, J. S., & Volin, T. E. (1974). *The mechanism of mechanical alloying*. *Metallurgical Transactions*, 5(8), Pages 1929-1934.
- <sup>83</sup> Benjamin, J. S. (1976). *Mechanical alloying*. *Scientific American*, 234(5), Pages 40-48.
- <sup>84</sup> Benjamin JS. In: Arzt E, Schultz L, editors. *New materials by mechanical alloying techniques*. Oberursel, Germany: DGM Informationsgesellschaft, 1989, Pages 3-18.
- <sup>85</sup> Benjamin JS. *Metal Powder Rep* 1990, Volume 4, Pages 122-127.
- <sup>86</sup> Gardiner, R. W., Goodwin, P. S., Dodd, S. B., & Viney, B. W., *Non-equilibrium synthesis of new materials*. *Advanced Performance Materials*, 1996, 3(3-4), Pages 343-364.
- <sup>87</sup> C. Suryanarayana, *Powder metal technologies and applications*, *ASM Handbook*, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, 1998, Pages 80-90.
- <sup>88</sup> Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*, *Progress in materials science*, 2001, Volume 46, Pages 1-184..
- <sup>89</sup> <http://www.trituradoras-machacadora.mx/blog/molino-de-bolas-vibratorio.html>
- <sup>90</sup> Dimitri Gavrilov, Oleg Vinogradov, William J.D. Shaw, *Simulation of grinding in a shaker ball mill*, *Powder Technology*, Volume 101, Issue 1, 4 January 1999
- <sup>91</sup> S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills*, *Powder Technology*, Volume 212, Issue 1, 15 September 2011
- <sup>92</sup> V. Zyryanov, *Processing of oxide ceramic powders for nanomaterials using highenergy planetary mills*, *InterCeram: International Ceramic Review* 52 (1), 2003.



- <sup>93</sup> R. E. Schilling, M. Yang, *Attritor grinding mills and new developments union process*, 2000, Pages 1-11 .
- <sup>94</sup> A. Szegvary, M. Yang. *Equipo de molienda por atrición y dispersión*. Kent State University, Abril 1999.
- <sup>95</sup> Guillermo Monrós. *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Ed. Castelló. Universitat Jaume I, 2003.
- <sup>96</sup> Ram B. Gupta, Uday B. Kompella, *Nanoparticle Technology for Drug Delivery Drugs and the Pharmaceutical Sciences*, 2006.
- <sup>97</sup> Harringa, J. L., Cook, B. A., & Beaudry, B. J. (1992). *Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si80Ge20*. *Journal of materials science*, 27(3), 801-804.
- <sup>98</sup> M. Abdellaoui, E. Gaffet, *The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment*, *Acta Metallurgica et Materialia*, Volume 43, Issue 3, March 1995, Pages 1087-1098.
- <sup>99</sup> Kh. Gheisari, S. Javadpour, J.T. Oh, M. Ghaffari, *The effect of milling speed on the structural properties of mechanically alloyed Fe-45%Ni powders*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 472, Issues 1-2, 20 March 2009, Pages 416-420.
- <sup>100</sup> Hussain Zuhailawati, Hassin Mohd Salihin, Yusoff Mahani, *Microstructure and properties of copper composite containing in situ NbC reinforcement: Effects of milling speed*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 489, Issue 2, 21 January 2010, Pages 369-374.
- <sup>101</sup> C. Suryanarayana, *Intermetallics*, 1995, Volume 3, Pages 153-160.
- <sup>102</sup> B. Gómez, E. Gordo, J.M. Torralba, *Influence of milling time on the processing of Fe-TiCN composites*, *Materials Science and Engineering: A*, 25 August 2006, Volume 430, Issues 1-2.
- <sup>103</sup> A. Bakhshai, V. Soika, M.A. Susol, L. Takacs, *Mechanochemical Reactions in the Sn-Zn-S System: Further Studies*, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 153, Issue 2, September 2000, Pages 371-380.
- <sup>104</sup> Yi-Ju Lv, Jing Su, Yun-Fei Long, Xiao-Ru Cui, Xiao-Yan Lv, Yan-Xuan Wen, *Effects of ball-to-powder weight ratio on the performance of LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by wet-milling assisted carbothermal reduction*, *Powder Technology*, Volume 253, February 2014, Pages 467-473.
- <sup>105</sup> Hyunho Shin, Sangwook Lee, Hyun Suk Jung, Jong-Bong Kim, *Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill*, *Ceramics International*, Volume 39, Issue 8, December 2013, Pages 8963-8968.
- <sup>106</sup> Calka, A., Williams, J. R., Li, Z. L., & Nikolov, J. I, *Structure and Thermal Properties of Tungsten and Molybdenum Milled in Nitriding Environment: Effect of Milling Time and Atmosphere*, *Materials Science Forum*, February 1995, Volumen 179, Pages 295-300.



- <sup>107</sup> Quan Yuan, Yong Zheng, Haijun Yu, Mechanism of synthesizing nanocrystalline TiC in different milling atmospheres, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 27, Issue 4, July 2009, Pages 696-700.
- <sup>108</sup> M. Pilar, L. Escoda, J.J. Suñol, J.M. Greneche, Magnetic study and thermal analysis of a metastable Fe-Zr-based alloy: Influence of process control agents, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, Issue 20, October 2008.
- <sup>109</sup> J. Durisin, M. Oröunová y K. Durisinová, *Adv Powder Metall, Particulate Mater*, 1992, Volume 9, Pages 195-208.
- <sup>110</sup> Prajina Bhattacharya, Pascal Bellon, Robert S Averback, Stephen J Hales, Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 368, Issues 1–2, 14 April 2004, Pages 187-196.
- <sup>111</sup> Hossein Ramezanalizadeh, Saeed Heshmati-Manesh, Preparation of MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite via MASHS route, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 31, March 2012, Pages 210-217.
- <sup>112</sup> Kh. Gheisari, S. Javadpour, The effect of process control agent on the structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-45% Ni powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 343, October 2013, Pages 133-137.
- <sup>113</sup> Stephen A. Hewitt, Tahar Laoui, Kevin K. Kibble, Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC-10Co powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 27, Issue 1, January 2009, Pages 66-73.
- <sup>114</sup> S. Ravi, M. Pradeep Kumar, Experimental investigations on cryogenic cooling by liquid nitrogen in the end milling of hardened steel, *Cryogenics*, Volume 51, Issue 9, September 2011, Pages 509-515.
- <sup>115</sup> Toshiyuki Niwa, Yasuo Nakanishi, Kazumi Danjo, One-step preparation of pharmaceutical nanocrystals using ultra cryo-milling technique in liquid nitrogen, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Volume 41, Issue 1, 11 September 2010, Pages 78-85.
- <sup>116</sup> Shohei Sugimoto, Toshiyuki Niwa, Yasuo Nakanishi, Kazumi Danjo, Development of a novel ultra cryo-milling technique for a poorly water-soluble drug using dry ice beads and liquid nitrogen, *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 426, Issues 1–2, 15 April 2012, Pages 162-169.
- <sup>117</sup> J Joardar, S.K Pabi, B.S Murty, Estimation of entrapped powder temperature during mechanical alloying, *Scripta Materialia*, Volume 50, Issue 9, May 2004, Pages 1199-1202.



<sup>118</sup> Halil Arik, *Production and characterization of in situ Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique*, *Materials & Design*, Volume 25, Issue 1, February 2004, Pages 31-40.

<sup>119</sup> J.B Fogagnolo, F Velasco, M.H Robert, J.M Torralba, *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 342, Issues 1–2, 15 February 2003, Pages 131-143.

<sup>120</sup> Chengliang Han, Chonghai Den, Difang Zhao, Kunhong Hu, *Milling performance of TiC–Ni cermet tools toughened by TiN nanoparticles*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 30, Issue 1, January 2012, Pages 12-15.

<sup>121</sup> Marlies De Boeck, Micheline Kirsch-Volders, Dominique Lison, *Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity*, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, Volume 533, Issues 1–2, 10 December 2003, Pages 135-152.

<sup>122</sup> Ning Liu, Sheng Chao, Haidong Yang, *Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti(C,N)-based cermets*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 24, Issue 6, November 2006, Pages 445-452.

<sup>123</sup> E. Gordo, B. Gómez, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba, *Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe–TiCN composite powders*, *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes 162–163, 15 May 2005, Pages 59-64.

<sup>124</sup> [http://www.erasteel.com/sites/default/files/media/document/ES\\_Grade\\_EM2.pdf](http://www.erasteel.com/sites/default/files/media/document/ES_Grade_EM2.pdf)

<sup>125</sup> Paula Alvaredo O., *Tesis Doctoral. Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*, Dpt. Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ing. Química. Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba. Leganés, Noviembre 2012

<sup>126</sup> Mónica Martín A., *Proyecto de fin de carrera: Estudio de la molienda mecánica tipo cermets de matriz Fe y refuerzo TiCN*, Dpto. Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química. Universidad Carlos III de Madrid, 2012

<sup>127</sup> Shu-zhu ZHOU, Jin-hao TAN, Wei-zhen PENG, She-quan WANG, Ping LI, *Sintering technology of Ti(C, N) base cermets*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Supplement 3, December 2009

<sup>128</sup> Gang Zhu, Ying Liu, Jinwen Ye, *Influence of Ce–Co pre-alloyed powder addition on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 37, March 2013

<sup>129</sup> <http://www.malvern.com/Assets/MRK501.pdf>



---

<sup>130</sup> John D. Verhoeven, *Fundamentos de Metalurgia Física*, Ed. Limusa, México, 1987

<sup>131</sup> López, G. M. *LECCIONES DE FÍSICA GENERAL*.

<sup>132</sup> Beatriz Gómez J., *Tesis Doctoral: Desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz hierro basados en el sistema Fe-TiCN*, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería, Universidad Carlos III, Mayo 2007

<sup>133</sup> <http://www.utp.edu.co/~gcalle/DUREZAROCKWELL.pdf>